

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC

MÉMOIRE PRÉSENTÉ À  
L'UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À TROIS-RIVIÈRES

COMME EXIGENCE PARTIELLE  
DE LA MAÎTRISE EN SCIENCES ET GENIE  
DES MATERIAUX LIGNOCELLULOSIQUES

PAR  
CHRISTEL LANDREVY

RETICULATION DES FIBRES LIGNOCELLULOSIQUES

AOÛT 2012

Université du Québec à Trois-Rivières

Service de la bibliothèque

Avertissement

L'auteur de ce mémoire ou de cette thèse a autorisé l'Université du Québec à Trois-Rivières à diffuser, à des fins non lucratives, une copie de son mémoire ou de sa thèse.

Cette diffusion n'entraîne pas une renonciation de la part de l'auteur à ses droits de propriété intellectuelle, incluant le droit d'auteur, sur ce mémoire ou cette thèse. Notamment, la reproduction ou la publication de la totalité ou d'une partie importante de ce mémoire ou de cette thèse requiert son autorisation.

## Remerciements

Je tiens à remercier M. Sylvain Robert pour m'avoir accueillie au sein du Centre de recherche sur les matériaux lignocellulosiques à Trois-Rivières.

Je remercie mon responsable le Professeur François Brouillette, pour m'avoir permis de réaliser ma maîtrise en science et génie des matériaux lignocellulosiques, pour avoir accepté de me superviser ainsi que pour ses nombreux conseils. Je le remercie également de s'être occupé de nous à notre arrivée au Québec ainsi que pour son aide pour tous les petits problèmes administratifs et autres.

Je tiens à remercier également ma tutrice Amel Hadj-Bouazza pour ses nombreux conseils et son aide précieuse qui m'ont permis d'avancer dans mes recherches.

Tous mes remerciements vont plus particulièrement au Professeur Rachida Zerrouki pour tout le temps qu'elle m'a accordé, son aide, ses conseils précieux et sa disponibilité tout au long de ce stage.

Un grand merci également à Gym Clerc Lentsolo Yalli et Dan Belosinschi pour leurs nombreux conseils, leur convivialité, leur grande disponibilité et pour tous les bons moments passés à leurs côtés.

Merci également à toute l'équipe du CRML que j'ai côtoyé, pour son accueil, sa convivialité et son investissement au quotidien. Je souhaite également remercier Agnès Lejeune pour tout le temps qu'elle a passé à analyser mes échantillons.

Enfin merci pour le soutien financier accordé par le Conseil de recherches en sciences naturelles et en génie du Canada sans lequel ce stage n'aurait pas été réalisable.

## Résumé

Pour faire face à la crise économique la conception de papier à valeur ajoutée est développée par les industries papetières. Le but de ce projet est l'amélioration des techniques actuelles de réticulation des fibres lignocellulosiques de la pâte à papier visant à produire un papier plus résistant. En effet, lors des réactions de réticulation traditionnelles, de nombreuses liaisons intra-fibres se forment ce qui affecte négativement l'amélioration anticipée des propriétés physiques du papier ou du matériau produit. Pour éviter la formation de ces liaisons intra-fibres, un greffage sur les fibres de groupements ne pouvant pas réagir entre eux est nécessaire. La réticulation des fibres par une réaction de « click chemistry » appelée cycloaddition de Huisgen entre un azide et un alcyne vrai, catalysée par du cuivre (CuAAC) a été l'une des solutions trouvée pour remédier à ce problème. De plus, une adaptation de cette réaction en milieux aqueux pourrait favoriser son utilisation en milieu industriel.

L'étude que nous désirons entreprendre lors de ce projet vise à optimiser la réaction de CuAAC et les réactions intermédiaires (propargylation, tosylation et azidation) sur la pâte kraft, en milieu aqueux. Pour cela, les réactions ont été adaptées en milieu aqueux sur la cellulose microcristalline afin de vérifier sa faisabilité, puis transférée à la pâte kraft et l'influence de différents paramètres comme le temps de réaction ou la quantité de réactifs utilisée a été étudiée.

Dans un second temps, une étude des différentes propriétés conférées au papier par les réactions a été réalisée à partir d'une série de tests papetiers optiques et physiques.

## Mots Clés

Click chemistry, Huisgen, CuAAC, propargylation, tosylation, azidation, cellulose, pâte kraft, milieu aqueux, papier

## Table des Matières

Remerciements .....	ii
Résumé .....	iii
Table des Matières .....	iv
Liste des Figures.....	viii
Liste des Tableaux.....	xi
Liste des Équations.....	xii
Liste des Abréviations.....	xiii
Chapitre 1 - Introduction .....	1
1.1    Problématique .....	1
1.2    Développement de papier à valeur ajoutée .....	1
1.3    Contexte environnemental .....	2
1.4    Description du projet.....	2
Chapitre 2 - Revue de la littérature .....	3
2.1    Le papier .....	3
2.1.1    Petit historique .....	3
2.1.2    La fabrication.....	3
2.1.2.1    Les pâtes mécaniques .....	3
2.1.2.2    Les pâtes chimiques .....	4
2.1.2.3    Les pâtes mi-chimiques.....	5
2.1.2.4    Les additifs .....	5
2.2    Le bois.....	5
2.3    Présentation de la cellulose.....	8
2.3.1    Structure.....	9
2.3.2    Propriétés .....	11
2.4    La click chemistry.....	14

2.4.1	Présentation.....	14
2.4.2	La cycloaddition 1,3-dipolaire de Huisgen entre un alcyne et un azide .....	15
2.5	Objectifs du projet.....	21
Chapitre 3 - Matériels et méthodes .....		23
3.1	Réactifs et solvants utilisés .....	23
3.2	Réactions sur la cellulose et la pâte kraft.....	24
3.2.1	Propargylation.....	24
3.2.2	Tosylation .....	24
3.2.3	Azidation.....	25
3.2.4	Réticulation par click chemistry .....	25
3.3	Caractérisation des produits synthétisés .....	26
3.3.1	Analyse infrarouge.....	26
3.3.2	Analyse par spectrométrie photoélectronique X.....	26
3.4	Analyses microscopiques.....	27
3.4.1	Microscopie optique .....	27
3.4.2	Microscopie optique à fluorescence .....	27
3.5	Préparation des feuilles tests.....	28
3.5.1	Préparation de la pâte.....	28
3.5.2	Désintégration.....	28
3.5.3	Préparation de la feuille à l'aide de la formette .....	29
3.5.4	Passage à la presse .....	30
3.6	Tests papetiers.....	30
3.6.1	Tests optiques .....	30
3.6.2	Tests physiques.....	32
Chapitre 4 - Optimisation des réactions.....		37
4.1	Réaction de propargylation .....	37
4.1.1	Propargylation de la cellulose microcristalline.....	38
4.1.1.1	Influence du nombre d'équivalents de bromure de propargyle sur le DS.....	38
4.1.1.2	Influence du temps de réaction sur le DS.....	39
4.1.2	Propargylation de la pâte kraft.....	39

4.1.3	Caractérisation des matériaux propargylés .....	40
4.2	Réaction de tosylation.....	46
4.2.1	Tosylation de la cellulose microcristalline .....	47
4.2.1.1	Influence du nombre d'équivalents de chlorure de tosyle sur le DS .....	47
4.2.1.2	Influence du temps de réaction sur le DS.....	48
4.2.1.3	Influence de la triéthylamine sur le DS .....	49
4.2.2	Tosylation de la pâte kraft .....	49
4.2.2.1	Influence du nombre d'équivalents de chlorure de tosyle sur le DS .....	49
4.2.2.2	Influence de la triéthylamine sur le DS .....	50
4.2.3	Caractérisation du matériel tosylé.....	51
4.3	Réaction d'azidation du matériel cellulosique tosylé .....	58
4.3.1	Azidation de la cellulose microcristalline.....	58
4.3.2	Azidation de la pâte kraft.....	59
4.3.3	Caractérisation des matériaux azidés.....	61
4.4	Réticulation du matériel cellulosique par CuAAC .....	67
4.4.1	Réticulation de la cellulose microcristalline.....	67
4.4.2	Caractérisation de la cellulose réticulée.....	68
Chapitre 5 - Caractérisation des propriétés des fibres modifiées .....		71
5.1	Feuilles contenant des fibres propargylées .....	71
5.1.1	Propriétés optiques.....	71
5.1.2	Propriétés physiques .....	72
5.1.3	Applications.....	76
5.2	Feuilles contenant des fibres tosylées .....	76
5.2.1	Propriétés optiques.....	76
5.2.2	Propriétés physiques .....	78
5.2.3	Applications .....	82
5.3	Feuilles contenant des fibres azidées .....	82
5.3.1	Propriétés optiques.....	82
5.3.2	Propriétés physiques .....	84
5.3.3	Applications.....	88

Conclusions et perspectives .....	89
Bibliographie .....	91



## Liste des Figures

Figure 2-1	Schéma d'une coupe de bois .....	6
Figure 2-2	Représentation schématique d'une cellule du bois .....	6
Figure 2-3	Comparaison des compositions chimiques entre les bois dur et tendre.....	8
Figure 2-4	Structure chimique de la cellulose .....	9
Figure 2-5	Relations entre les différents allomorphes de la cellulose .....	10
Figure 2-6	Représentation des liaisons inter et intramoléculaires .....	10
Figure 2-7	Représentation schématique de l'alternance des zones cristallines et amorphes le long d'une microfibrille .....	11
Figure 2-8	Représentation de la hiérarchie de structure du matériau cellulosique.....	11
Figure 2-9	Récapitulatif des différentes modifications possibles sur la cellulose.....	13
Figure 2-10	Exemples d'esters de cellulose.....	13
Figure 2-11	Attaque d'un nucléophile sur un époxyde.....	15
Figure 2-12	Formation d'hydrazones .....	15
Figure 2-13	Cycloaddition 1,3 dipolaire de Huisgen.....	16
Figure 2-14	Cycloaddition 1,3 dipolaire de Huisgen catalysée par du cuivre .....	16
Figure 2-15	Premier mécanisme proposé de la réaction de Huisgen catalysée par du cuivre .....	18
Figure 2-16	Mécanisme plus récent de la réaction de Huisgen catalysée par le cuivre. ....	19
Figure 2-17	Couplage de deux alcynes terminaux catalysé par du Cu .....	20
Figure 2-18	Réaction de Huisgen catalysée par différents complexes à base de ruthénium.....	20
Figure 2-19	Schéma réactionnel de la réticulation directe.....	22
Figure 2-20	Organigramme des différentes étapes réalisées sur le papier.....	22
Figure 3-1	Le désintégrateur .....	28
Figure 3-2	La formette .....	29
Figure 3-3	La presse.....	30
Figure 3-4	Technibrite .....	31
Figure 3-5	Éclatomètre Mullen .....	32
Figure 3-6	Montage de l'échantillon pour le test de cohésion interne .....	33

Figure 3-7	Analyseur de résistance à la traction Instron 4201 .....	34
Figure 3-8.	Représentation de l'appareil Parker Print Surf .....	35
Figure 4-1	Propargylation de la cellulose en milieu organique .....	37
Figure 4-2	Spectre IR de cellulose microcristalline propargylée.....	42
Figure 4-3	Exemple d'un spectre IR de pâte kraft propargylée.....	43
Figure 4-4	Spectres XPS de la cellulose propargylée .....	44
Figure 4-5	Spectre XPS de la pâte kraft propargylée.....	45
Figure 4-6	Réaction d'azidation passant par de la cellulose bromée .....	46
Figure 4-7	Réaction d'azidation passant par de la cellulose tosylée.....	47
Figure 4-8	Spectre IR de la cellulose microcristalline tosylée.....	53
Figure 4-9	Exemple d'un spectre IR de pâte kraft tosylée.....	54
Figure 4-10	Spectre XPS de la cellulose tosylée .....	55
Figure 4-11	Spectre XPS de la pâte kraft tosylée .....	56
Figure 4-12	Image au microscope optique (x10) de la pâte kraft (a) non modifiée et (b) tosylée.....	57
Figure 4-13	Image au microscope à fluorescence (x20) de la pâte kraft (a) non modifiée et (b) tosylée.....	58
Figure 4-14	Spectre IR de la cellulose microcristalline azidée.....	63
Figure 4-15	Spectre IR de la pâte kraft azidée.....	64
Figure 4-16	Spectre XPS de la cellulose microcristalline azidée .....	65
Figure 4-17	Image au microscope optique (x10) de la pâte kraft (a) non modifiée et (b) azidée.....	66
Figure 4-18	Image au microscope optique (x20) de la pâte kraft (a) non modifiée et (b) azidée.....	66
Figure 4-19	Réticulation directe des fibres par la CuAAC .....	67
Figure 4-20	Spectre IR de la cellulose microcristalline réticulée .....	69
Figure 4-21	Spectres XPS de cellulose microcristalline réticulée .....	70
Figure 5-1	Variation de la blancheur selon le pourcentage de pâte propargylée.....	71
Figure 5-2	Variation de l'opacité selon le pourcentage de pâte propargylée .....	72
Figure 5-3	Variation de la cohésion interne selon le pourcentage de pâte propargylée.....	73
Figure 5-4	Variation de la longueur de rupture selon le pourcentage de pâte propargylée .....	73

Figure 5-5	Variation de l'indice d'éclatement selon le pourcentage de pâte propargylée.....	74
Figure 5-6	Variation de la perméabilité à l'air selon le pourcentage de pâte propargylée.....	75
Figure 5-7	Variation de la rugosité selon le pourcentage de pâte propargylée.....	76
Figure 5-8	Variation de la blancheur selon le pourcentage de pâte tosylée.....	77
Figure 5-9	Variation de l'opacité selon le pourcentage de pâte tosylée.....	77
Figure 5-10	Variation de la force de cohésion interne selon le pourcentage de pâte tosylée.....	78
Figure 5-11	Variation de la longueur de rupture selon le pourcentage de pâte tosylée.....	79
Figure 5-12	Variation de l'indice d'éclatement selon le pourcentage de pâte tosylée.....	80
Figure 5-13	Variation de la perméabilité à l'air selon le pourcentage de pâte tosylée.....	81
Figure 5-14	Variation de la rugosité selon le pourcentage de pâte tosylée.....	82
Figure 5-15	Variation de la blancheur selon le pourcentage de pâte azidée.....	83
Figure 5-16	Exemple de molécule de type azo (couleur jaune foncée).....	83
Figure 5-17	Variation de l'opacité selon le pourcentage de pâte azidée.....	84
Figure 5-18	Variation de la cohésion interne selon le pourcentage de pâte azidée.....	85
Figure 5-19	Variation de la longueur de rupture selon le pourcentage de pâte azidée.....	85
Figure 5-20	Variation de l'indice d'éclatement selon le pourcentage de pâte azidée.....	86
Figure 5-21	Variation de la perméabilité à l'air selon le pourcentage de pâte tosylée.....	87
Figure 5-22	Variation de la rugosité selon le pourcentage de pâte azidée.....	88

## Liste des Tableaux

Tableau 2.1	Exemples de systèmes catalytiques pour la CuAAC .....	17
Tableau 3.1	Tableau de la matière première utilisée.....	23
Tableau 3.2	Tableau des réactifs et solvants utilisés.....	23
Tableau 4.1	Influence du nombre d'équivalents de bromure de propargyle sur la cellulose .....	38
Tableau 4.2	Influence du temps de réaction.....	39
Tableau 4.3	Influence du nombre d'équivalents de bromure de propargyle sur la pâte .....	40
Tableau 4.4	Influence du nombre d'équivalents de TsCl sur la cellulose .....	48
Tableau 4.5	Influence du temps de réaction sur le DS.....	48
Tableau 4.6	Influence de la triéthylamine sur la tosylation .....	49
Tableau 4.7	Influence du nombre d'équivalents de TsCl sur la tosylation de la pâte kraft.....	50
Tableau 4.8	Influence de la triéthylamine sur le DS .....	50
Tableau 4.9	Influence du nombre d'équivalents de TsCl sans triéthylamine sur l'azidation de la cellulose.....	59
Tableau 4.10	Azidation de la pâte tosylée à 6éq sans triéthylamine en milieu aqueux .....	60
Tableau 4.11	Azidation de la pâte tosylée à 6 équivalents sans triéthylamine en milieu organique.....	60
Tableau 4.12	Réaction d'azidation sur la pâte kraft .....	61
Tableau 4.13	Réaction de réticulation de la cellulose microcristalline par la CuAAc.....	68

## Liste des Équations

$\text{HSO}_3^- + \text{L} - \text{OH} \rightarrow \text{L} - \text{SO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$	Équation 2.1 ..... 4
$\text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{C} \rightarrow \text{Na}_2\text{S} + 2\text{CO}_2$	Équation 2.2 ..... 4
$A = \frac{O_{\text{XPS}}}{5}$	Équation 3.1 ..... 26
$X = 6 \times A$	Équation 3.2 ..... 26
$Y = C_{\text{XPS}} \times X$	Équation 3.3 ..... 27
$Z = \frac{Y}{3}$	Équation 3.4 ..... 27
$\text{DS} = \frac{Z}{A}$	Équation 3.5 ..... 27
$F = \frac{R}{1000}$ où $R$ : force de délamination ( $\text{J/m}^2$ )	Équation 3.6 ..... 33
$L = \frac{R}{15\text{mm}} \times \frac{9,8047\text{N}}{\text{kgF}} \times \frac{101,97\text{g}}{\text{N}} \times \frac{1}{\text{g}} \times \frac{1000\text{mm}}{1\text{m}} \times \frac{1\text{km}}{1000\text{m}}$	Équation 3.7 ..... 34
$L = 66,67 \times \frac{R}{\text{g}}$	Équation 3.8 ..... 35

## Liste des Abréviations

CuAAC	Copper catalysed Azide-Alkyne Cycloaddition
DMAc	N,N-diméthylacétamide
DMF	Diméthylformamide
DMSO	Diméthylsulfoxyde
DP	Degré de polymérisation
DS	Degré de substitution
IR	Infrarouge
LCSN	Laboratoire de chimie des substances naturelles (Univ. de Limoges)
TsCl	Chlorure de tosyle
XPS	Spectrométrie photoélectronique X

# **Chapitre 1 - Introduction**

Au cours des derniers siècles, l'industrie papetière a connu de nombreux changements que ce soit au niveau de la matière première, de la machinerie utilisée que dans les traitements réalisés. Elle a toujours su s'améliorer pour répondre aux exigences des gouvernements et à la demande des consommateurs tout en réduisant le plus possible son impact environnemental.

## **1.1 Problématique**

Actuellement, l'industrie des pâtes et papiers doit faire face à une nouvelle crise qui sévit depuis quelques années et qui est responsable de la fermeture de nombreuses entreprises. Les facteurs à l'origine de cette crise sont nombreux. Parmi eux, l'essor du papier chinois à faible coût est sans doute le plus inquiétant mais nous pouvons citer également l'augmentation du prix des matières premières ainsi que l'engouement pour les nouvelles technologies telles que le numérique, internet et les réseaux de communication qui diminuent considérablement la consommation en papier. Par ailleurs, la plupart des industries au Québec sont âgées et de petite taille ce qui ne facilite pas leur compétitivité face aux marchés étrangers.

## **1.2 Développement de papier à valeur ajoutée**

Pour faire face à cette crise, les industries papetières ont donc décidé de se tourner vers la production de papier à haute valeur ajoutée en optimisant ses caractéristiques (meilleure résistance, meilleure qualité d'impression, réduction du jaunissement, augmentation de l'hydrophobicité), tout en cherchant à diminuer les coûts de production afin de rester compétitives. Pour cela, les recherches se sont axées essentiellement sur la modification de la cellulose (composite majoritaire des différentes pâtes à papier) par estérification, réticulation via la réaction de « click chemistry », greffage de composites non fibreux tel que l'amidon via des agents de couplages, greffage d'acides gras...

### **1.3 Contexte environnemental**

Depuis 2003, les industries papetières du Québec doivent détenir une « Attestation d'assainissement » exigée par le Ministère du Développement Durable de l'Environnement et des Pêches (MDDEP). Les industries doivent donc respecter certaines normes de rejet, d'émission et de dépôt, seulement la plupart des réactions qui visent à produire du papier à haute valeur ajoutée nécessitent l'utilisation de solvants plus ou moins nocifs pour l'environnement. L'optimisation de ces réactions dans un contexte de chimie verte est donc nécessaire pour répondre aux nouvelles exigences du gouvernement.

### **1.4 Description du projet**

La réticulation des fibres lignocellulosiques de la pâte à papier permet de créer un réseau tridimensionnel plus stable en formant des liaisons inter-fibres afin de rendre le papier plus résistant. Seulement, lors des réactions de réticulation classiques, de nombreuses liaisons intra-fibres se forment diminuant considérablement le rendement des réactions. Pour éviter la formation de celles-ci, un greffage sur les fibres de groupements ne pouvant pas réagir entre eux est nécessaire.

Au cours de ce projet, l'étude de la réticulation des fibres par une réaction de « click chemistry » appelée cycloaddition de Huisgen entre un azide et un alcyne vrai, catalysée par du cuivre (CuAAC) a été étudiée. Des recherches utilisant cette réaction ont été réalisées mais celles-ci utilisent des solvants plus ou moins nocifs et cette réaction n'a jamais été appliquée à la pâte à papier [1].

Une optimisation de cette réaction en milieu aqueux a donc été réalisée sur la cellulose microcristalline afin de vérifier sa faisabilité, puis transférée à la pâte kraft afin de pouvoir évaluer ses effets sur le papier grâce aux tests papetiers.



## **Chapitre 2 - Revue de la littérature**

### **2.1 Le papier**

#### **2.1.1 Petit historique**

Le papier peut-être défini comme étant une feuille ou un tissu continu composé essentiellement de fibres ou d'éléments de fibres d'origine végétale comme la cellulose. L'histoire du papier commence réellement en Chine en l'an 105 après J.C. même si son ancêtre, le papyrus était déjà utilisé comme support de l'écriture depuis longtemps [2,3]. Ce fut Tsai Louen, ingénieur de l'empereur, qui eut le premier l'idée d'utiliser les fibres de chanvre pour faire du papier. L'art de la fabrication du papier fut révélé aux Arabes, au milieu du VIIIème siècle mais ce ne fut qu'aux alentours du XIIème siècle que le papier fit son apparition en Occident. Jusqu'à la fin du XVIIIème siècle, la fabrication du papier ne connaît pas de grandes modifications : les matières premières restent le lin, le chanvre et plus tard le coton et la fabrication des feuilles se fait toujours à la main. La mécanisation de la fabrication du papier n'apparaît qu'au XIXème siècle avec la machine à papier de Louis Robert, celle-ci fut ensuite améliorée par des ajouts de feutres et de presses par les frères Fourdrinier.

L'utilisation de la pâte de bois pour faire du papier ne fit son apparition que vers 1800 avec Charles Fernerty et Frederich G. Keller.

#### **2.1.2 La fabrication**

La transformation du bois en papier se fait en deux étapes distinctes : la réduction du bois en pâte et la fabrication de la feuille. Il existe trois grands types de procédés selon les pâtes souhaitées [2].

##### **2.1.2.1 Les pâtes mécaniques**

Généralement utilisées pour les bois de résineux, ce sont des pâtes à hauts rendements car leur composition est proche de celle du bois utilisé (pas d'élimination des lignines et des hémicelluloses) d'où leur forte instabilité comme le jaunissement avec le temps.

Elles sont obtenues par un défibrage mécanique, pouvant être facilité par un prétraitement à la vapeur ou chimique où le bois réduit en copeaux est trempé dans 4 à 6 fois son volume d'eau, défibré entre deux disques tournant à grande vitesse, puis raffiné. L'intégrité des fibres étant généralement touchée, la résistance mécanique de la pâte en est généralement altérée.

Ce type de pâte est principalement utilisée pour la fabrication de produits nécessitant moins de résistance comme le papier journal ou encore le papier hygiénique.

### 2.1.2.2 Les pâtes chimiques

Contrairement aux pâtes mécaniques, les fibres du bois vont être séparées au cours de cuissons chimiques grâce à une dissolution de la lignine (ciment entre les fibres). Ce procédé est plus coûteux et les rendements plus faibles mais les propriétés mécaniques du papier sont meilleures car l'intégrité des fibres n'est pas altérée. Il existe deux types de procédés chimiques : le procédé au bisulfite et le procédé au sulfate.

Le procédé au bisulfite nécessite une solution de bisulfite (ou d'entités chimiques associées comme le monosulfite). Au cours de la cuisson chimique, la lignine est sulfonée formant les sels qui sont solubles dans l'eau permettant ainsi leur élimination comme le présente l'équation :



Le procédé au sulfate (ou Kraft) est le procédé le plus employé dans le monde car contrairement au procédé bisulfite, un système de recyclage des effluents a été développé et le papier obtenu est plus résistant. L'agent de cuisson est un mélange de soude et de sulfure de sodium. Le sulfure de sodium étant obtenu par la réduction du sulfate de sodium au cours de la combustion selon l'équation :



Au cours de ce projet, en plus de la pâte kraft, de la cellulose microcristalline a été utilisée. Celle-ci est obtenue d'une source commerciale. Elle a subi quelques

traitements : après que la lignine et les hémicelluloses des fibres végétales aient été éliminées, une hydrolyse acide est effectuée afin d'éliminer la cellulose amorphe, permettant d'obtenir la cellulose microcristalline purifiée.

### **2.1.2.3 Les pâtes mi-chimiques**

Ce procédé combine l'utilisation d'un agent chimique pour séparer partiellement les fibres avec un traitement mécanique pour le défibrage. Ce procédé permet d'obtenir des pâtes de meilleure qualité que celles obtenues par les procédés mécaniques et avec des rendements supérieurs aux procédés chimiques.

### **2.1.2.4 Les additifs**

Différents additifs comme les résines synthétiques, les colorants, l'amidon ou encore les charges minérales peuvent être ajoutés à la pâte à papier afin de conférer de nouvelles propriétés au papier. La pâte ainsi formée est ensuite passée dans une machine à papier, les plus couramment utilisées étant la machine à table plate et la machine à deux toiles. Ces machines permettent de transformer la pâte de bois contenant environ 95% d'eau en un papier dont la teneur en eau est inférieure à 10%. Puis, le papier formé est séché et lissé avant d'être enroulé sous la forme de bobine.

Actuellement, le bois est la matière première du papier ; le chanvre, le lin et les autres matières fibreuses n'étant utilisés que pour certains types de papiers.

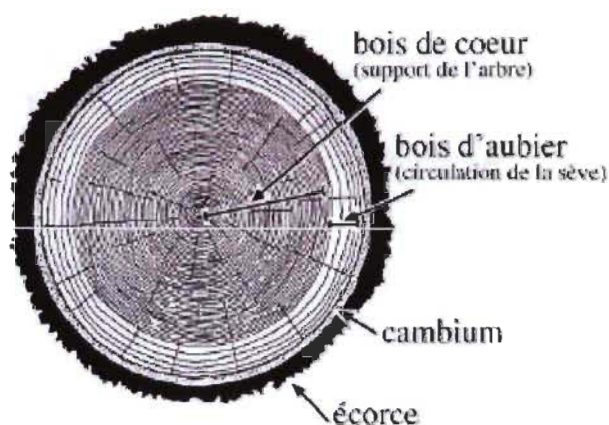
## **2.2 Le bois**

Le bois est défini comme étant un ensemble de tissus résistants secondaires (de soutien, de conduction et de réserve) qui forme les troncs, branches et racines des plantes ligneuses.

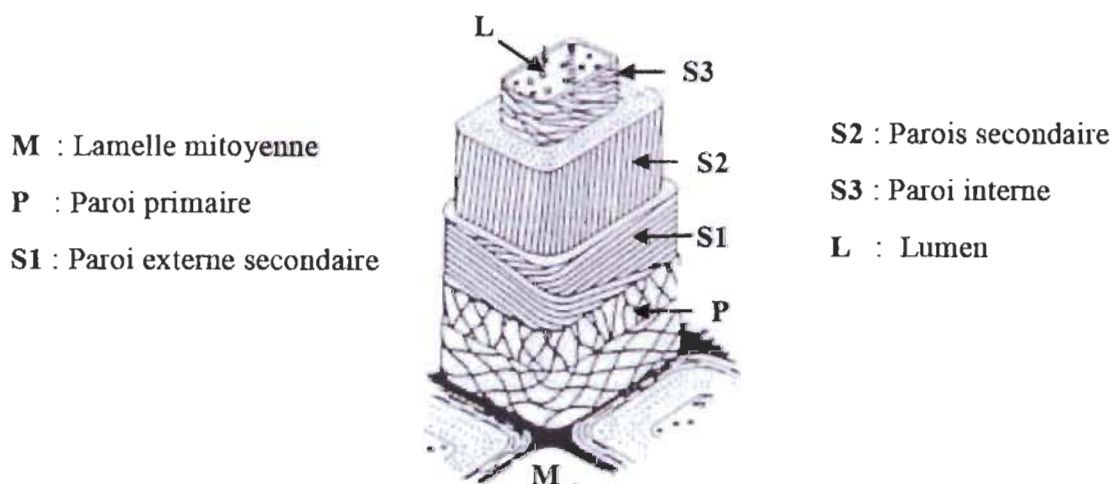
Il résulte de l'activité du cambium qui forme deux types de bois ; le bois d'aubier (bois imparfait car la paroi des cellules n'est pas encore totalement lignifiée) qui permet la conduction de la sève brute (xylème) et le bois de cœur ou duramen (bois parfait) qui permet le port dressé des végétaux (Figure 2-1) [3].

Les bois de cœur et d'aubier forment le plus grand volume de l'arbre. Ils sont constitués d'un ensemble de fibres qui sont en fait des cellules mortes, inter-reliées dont la paroi est épaisse et fibrillaire. Le cytoplasme de ces cellules, ayant disparu au cours de la lignification, a laissé un espace vide, le lumen.

La paroi entourant le lumen comprend 4 couches d'épaisseur différente, en plus d'une lamelle mitoyenne qui unit les fibres les unes aux autres (Figure 2-2) [3].



**Figure 2-1** Schéma d'une coupe de bois [3]



**Figure 2-2** Représentation schématique d'une cellule du bois [4]

Au niveau moléculaire, le bois est un polymère composite, composé d'hydrates de carbone (cellulose et hémicellulose), de lignines (substances phénoliques) et de quelques

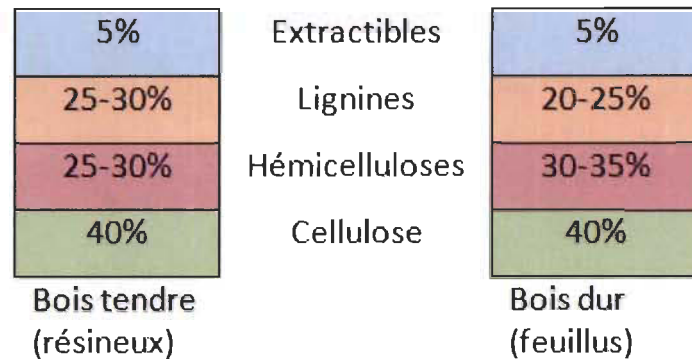
pour cents d'extractibles divers tels que des tanins, des éléments minéraux et des saccharides comme les pectines.

D'une manière générale, les cellules du bois sont constituées de la façon suivante [3,4,5]:

- La lamelle mitoyenne M est composée majoritairement de lignine (70%) associée avec des hémicelluloses et un peu de pectines. Elle permet de lier les fibres entre elles afin de leur conférer une grande rigidité.
- La paroi primaire P (0,03 à 1  $\mu\text{m}$ ) est composée de mico-fibrilles de cellulose, sans orientation particulière, enrobées d'hémicelluloses et de lignines.
- Vient ensuite la paroi secondaire, majoritairement composée de cellulose, plus complexe et plus résistante que la paroi primaire, elle constitue la partie principale de la fibre. Trois parties distinctes la composent :
  - La paroi externe S1 mince dans laquelle les fibrilles sont très inclinées par rapport à l'axe de la fibre (feuillus : 35 à 55° ; résineux : 55 à 75°).
  - La paroi centrale S2, la plus épaisse dont les fibrilles sont disposées selon un angle d'inclination par rapport à l'axe de la fibre qui est faible (10 à 35°).
  - Enfin la paroi interne S3, mince voisine du lumen, dont les fibrilles sont assez fortement inclinées par rapport à l'axe de la fibre (70 à 90°).

S1 et S3 fournissent à la fibre, sa résistance à l'écrasement et la paroi S2 sa résistance à la tension.

Selon le type d'essence, la concentration relative de ces composites varie, conférant ainsi des propriétés bien spécifiques au bois et par conséquent au papier. En effet, selon que le bois soit dur (issu de feuillus) ou tendre (issu de résineux), la quantité d'hémicelluloses et de lignines peut varier (Figure 2-3) [6].



**Figure 2-3 Comparaison des compositions chimiques entre les bois dur et tendre [6]**

Cette organisation fait de la cellulose l'élément majoritaire du bois quel que soit le type de bois.

### 2.3 Présentation de la cellulose

Bien que la cellulose ait été utilisée pendant des siècles dans de nombreuses applications, sa composition chimique, sa structure et sa morphologie sont restées longtemps méconnues.

Ce fut qu'en 1838, qu'Anselme Payen décrivit la cellulose comme étant une substance chimique fibreuse, composé majoritaire des plantes, résistante à des traitements à l'acide ou à l'ammoniaque [7].

La cellulose, phytopolysaccharide de structure, est présente majoritairement dans les organismes photosynthétiques (représente 30 à 90% de la masse sèche, selon les espèces) et permet de renforcer la paroi cellulaire en lui conférant des propriétés élastiques. Elle peut être également présente chez certains champignons, algues, bactéries ou protozoaires.

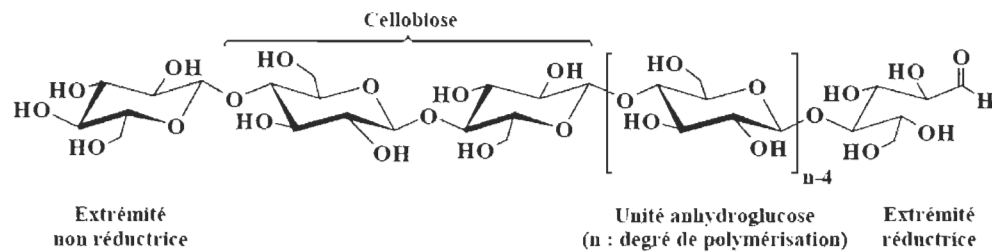
Aujourd'hui, ce polymère organique est le plus abondant sur terre (les végétaux produisent environ 100 milliards de tonnes métriques de cellulose par an). La plus importante source de cellulose reste le bois (suivant les essences, la teneur en cellulose peut varier entre 40 et 51%) et sa principale utilisation industrielle, sous forme de pâte à papier, se trouve dans la fabrication du papier et du carton.



### 2.3.1 Structure

Ce ne fut qu'en 1913 que Willtatter et Zechmeister ont pu déterminer que la formule brute de l'unité de répétition de ce polymère était  $C_6H_{10}O_5$  [7].

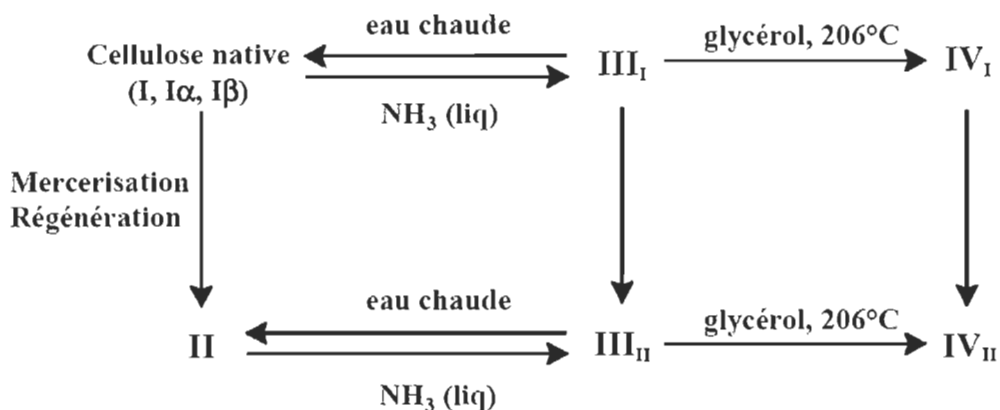
La cellulose est un homopolysaccharide linéaire constitué d'unités de D-glucopyranose liées entre elles par des liaisons glycosidiques  $\beta$ -(1-4) (Figure 2-4). L'unité de répétition de la cellulose, le cellobiose, est constituée de deux motifs de glucose. Les glucoses sont en configuration chaise  $^4C_1$ , orientés à  $180^\circ$  l'un par rapport à l'autre autour de la liaison glycosidique C1-O-C4.



**Figure 2-4 Structure chimique de la cellulose [6]**

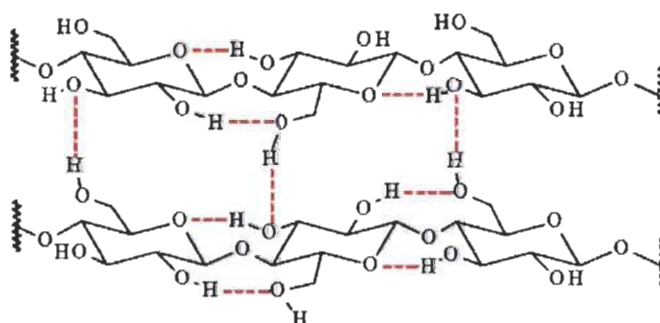
Comme tous les polymères, la cellulose est caractérisée par son degré de polymérisation (DP), traduisant le nombre d'unités (dans ce cas-ci l'unité est l'anhydroglucose) présentes au sein de la chaîne du polymère. Le DP de la cellulose peut varier selon les essences d'origines et la méthode d'extraction [7].

La cellulose présente une structure assez complexe : plusieurs morphologies différentes ont été mises en évidence par résonance magnétique nucléaire, spectroscopie infrarouge et diffraction des rayons X (Figure 2-5). La morphologie de l'allomorphe de type I correspond à la cellulose native fibrillaire et les autres formes sont obtenues par la conversion de l'allomorphe de type I lors de traitements chimiques ou thermiques.



**Figure 2-5 Relations entre les différents allomorphes de la cellulose [6]**

La cellulose native résulte de liaisons intra et intermoléculaires entre les groupements hydroxyles des unités anhydroglucose. En effet, sur chaque unité anhydroglucose, les trois groupements hydroxyles libres présents peuvent former des liaisons hydrogènes intramoléculaires conférant ainsi une certaine rigidité à la structure fibrillaire (Figure 2-6) [5,6]. Puis, des liaisons hydrogènes intermoléculaires permettent la cohésion des fibres élémentaires pour former des microfibrilles de cellulose (élément structural de base).

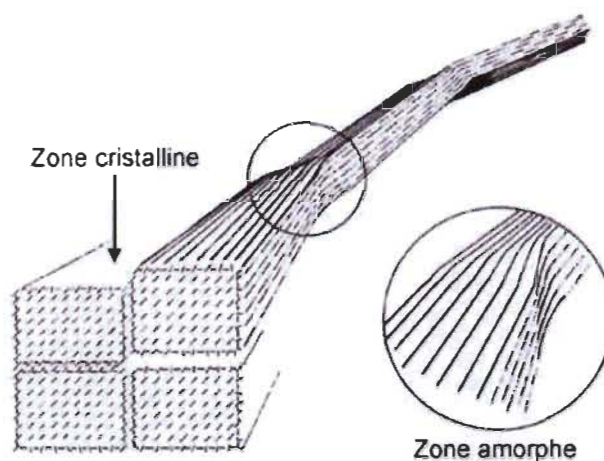


**Figure 2-6 Représentation des liaisons inter et intramoléculaires [5]**

Les microfibrilles de cellulose présentent des régions cristallines alternées avec des régions amorphes.

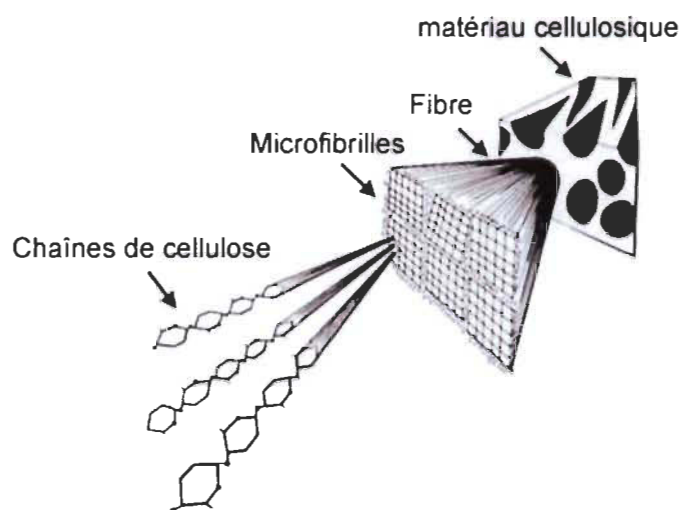
En effet, les régions cristallines sont formées par l'association des liaisons hydrogènes intra et inter moléculaires avec des liaisons de Van der Waals et les régions amorphes permettent de favoriser les modifications des fibres de cellulose (Figure 2-7).





**Figure 2-7** Représentation schématique de l'alternance des zones cristallines et amorphes le long d'une microfibrille [4]

Les microfibrilles de cellulose vont ensuite s'associer entre-elles pour former des fibres de cellulose (Figure 2-8).



**Figure 2-8** Représentation de la hiérarchie de structure du matériau cellulosique [5]

### 2.3.2 Propriétés

La réactivité de la cellulose va dépendre de la longueur des fibres, des interactions inter et intramoléculaires et des trois groupements hydroxyles présents sur chaque unité de glucose. Ceux-ci placés en C2, C3 et C6 vont être plus ou moins accessibles selon la structure cristalline de la cellulose et en fonction des espèces.

Généralement, dans les zones cristallines, ce sont les groupements hydroxyles liés en C3 et C6 qui sont les moins accessibles, contrairement aux zones amorphes où l'accessibilité aux trois substituants est la même [4,7].

De plus, les deux extrémités de la molécule de cellulose n'ont pas les mêmes propriétés chimiques. Une des extrémités est non-réductrice en C4 avec la fonction alcool secondaire libre. L'autre extrémité est réductrice au niveau du carbone anomère. Ces fonctions confèrent à la cellulose une certaine polarité chimique [5].

La cellulose peut être modifiée de différentes façons que l'on peut classer en deux catégories [6] : les modifications du squelette du polymère (oxydation de la liaison glycol C2-C3 [8], oxydation de la fonction alcool primaire [9]) et les modifications des groupements hydroxyles [10] comme les réactions substitutionnelles telles que l'estérification [11], l'éthérification [12,13], l'amination [14] (Figure 2-9).

De nombreuses modifications applicables aux alcools primaires (C-6) et secondaires (C-2, C-3), aux liaisons cétales, aux liaisons éthers (liaisons  $\beta(1-4)$ ) et aux fonctions aldéhydes (extrémité réductrice du polymère), ont été transférées à la cellulose [8].

Les modifications les plus couramment utilisées sont l'estérification et l'éthérification des hydroxyles. Les esters de cellulose sont généralement utilisés pour former des plastiques biodégradables et les éthers de cellulose comme l'hydroxyéthylcellulose (HEC) et la carboxyméthylcellulose sodique (NaCMC) sont plus utilisés comme tensioactifs et émulsifiants dans le domaine de la cosmétique (Figure 2-10) [12].

Les oxydations sur les groupements hydroxyles permettent d'obtenir des sites plus réactifs comme les fonctions acides carboxyliques, aldéhydes et cétones. Les oxydations peuvent se faire avec des oxydants puissants et non sélectifs comme  $H_2O_2$  et  $HOCl$ . Le Tétraméthylpiperidine-1-oxyl (TEMPO) quant à lui, oxydant plus sélectif, ne va réagir que sur l'alcool primaire.

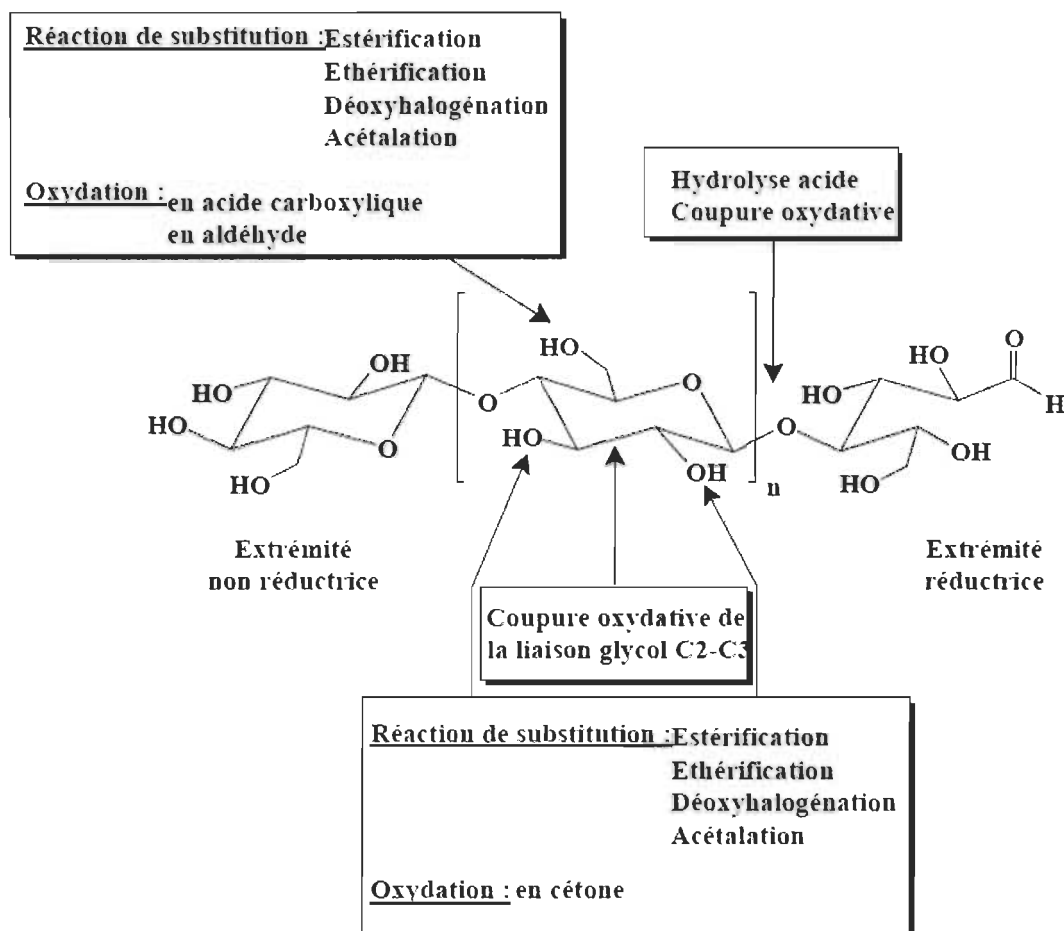


Figure 2-9 Récapitulatif des différentes modifications possibles sur la cellulose [6]

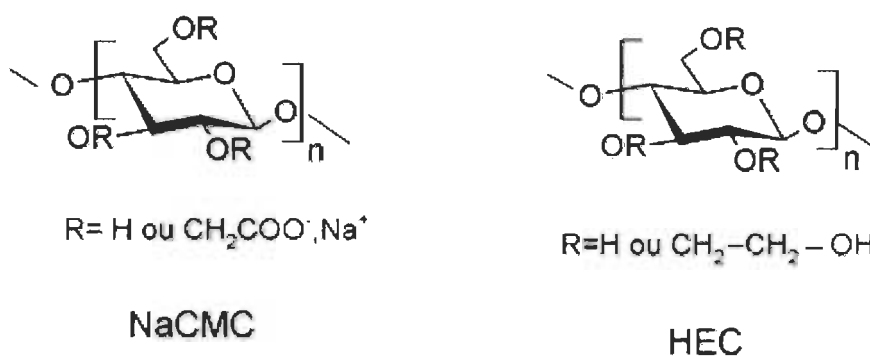


Figure 2-10 Exemples d'esters de cellulose

Comme la synthèse de la cellulose se fait via un processus enzymatique, celle-ci présente une grande perfection de structure, facilitant ainsi la reproductibilité des modifications réalisées sur ce polymère. De plus, la cellulose étant un polymère naturel, elle est modifiable par voie enzymatique (hydrolases, transglycosidases...).

## **2.4 La click chemistry**

### **2.4.1 Présentation**

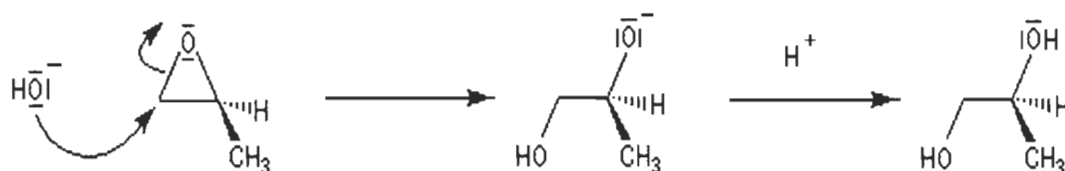
La recherche de réactions chimiques à la fois modulables et efficaces a longtemps fait partie des objectifs des scientifiques. Ce fut dans cette idée, que le concept de la « click chemistry » fut défini par K.B Sharpless et col. en 2001 [15]. Celui-ci étant un ensemble de réactions puissantes, reproductibles, modulables et hautement sélectives qui conduit à la formation rapide de produits fonctionnalisés. Le principe de la « click chemistry » repose sur la formation de « block » de molécules liés entre eux par des liaisons carbone-hétéroatomes très favorables. Ce principe est basé sur l'observation dans la nature, que la formation des liaisons carbone-hétéroatomes voir même carbone-groupe hétéroatomique est privilégiée aux liaisons carbone-carbone.

Les réactions de « click chemistry » doivent répondre à certains critères bien définis : être de large portée et modulables, donner des rendements très élevés, produire des sous-produits inoffensifs pouvant être éliminés par des méthodes non chromatographiques et être stéréospécifiques (mais non nécessairement énantiosélectif) [16,17].

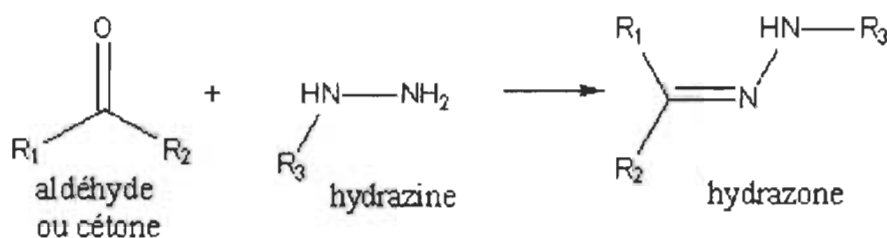
Le mode opératoire doit également être soumis à certaines exigences comme être simple à réaliser (idéalement inerte vis-à-vis de l'oxygène et de l'eau), le matériel et les réactifs doivent être facilement disponibles, aucun solvant ne doit être utilisé (ou sinon que des solvants bénins comme l'eau), la récupération du produit doit être simple (cristallisation, distillation) et le produit doit être stable dans des conditions physiologiques.

Parmi les réactions de click chemistry, nous pouvons citer les réactions de substitutions nucléophiles et plus particulièrement celles mettant en jeu une ouverture d'hétérocycles électrophiles tendus comme les époxydes [17] (Figure 2-11), mais également la

formation d'hydrazones [18] (Figure 2-12) ou encore la cycloaddition 1,3 dipolaire de Huisgen [19].



**Figure 2-11** Attaque d'un nucléophile sur un époxyde

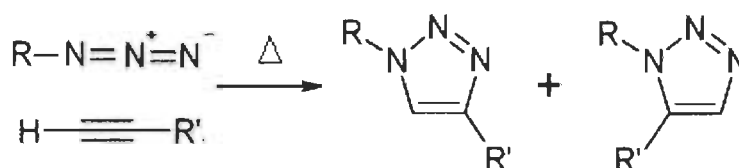


**Figure 2-12** Formation d'hydrazones

Au cours de ce projet, la réaction de click chemistry utilisée est la cycloaddition 1,3-dipolaire de Huisgen, et plus particulièrement celle entre un alcyne et un azide.

### 2.4.2 La cycloaddition 1,3-dipolaire de Huisgen entre un alcyne et un azide

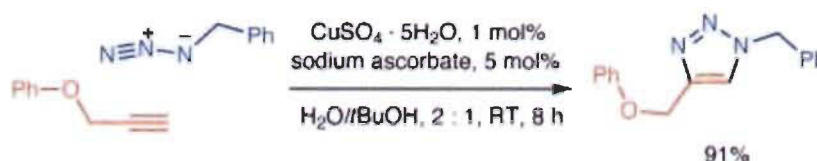
C'est Huisgen qui a décrit pour la première fois, la cycloaddition 1,3-dipolaire entre un azide et un alcyne terminal. Cette réaction conduit à la formation d'un mélange de deux régioisomère du 1,2,3-triazole, le 1,4 et le 1,5-régioisomère (Figure 2-13) et est activée par chauffage [19].



**Figure 2-13 Cycloaddition 1,3 dipolaire de Huisgen**

Les propriétés intéressantes du triazole (anti-VIH, antimicrobienne, antiviral...) ont été à l'origine de l'attrait marqué pour cette réaction mais son manque de sélectivité, les longs temps de réaction et les fortes températures de chauffage qu'elle nécessite la mirent de côté pendant longtemps [10].

D'autres techniques de synthèses furent mises au point pour synthétiser le 1,2,3 triazole jusqu'à ce qu'en 2002, Meldal et al. [20], simultanément à Sharpless et al. [21], mettent en évidence le pouvoir catalytique du cuivre de degré d'oxydation I sur cette réaction : celui-ci permettant la synthèse, à température ambiante, des composés 1,2,3 triazole disubstitués en 1,4 (Figure 2-14). La CuAAC (Cu-catalyzed Azide-Alkyne 1,3-dipolar Cycloaddition) était née.



**Figure 2-14 Cycloaddition 1,3 dipolaire de Huisgen catalysée par du cuivre [21]**

Cette découverte a permis à cette réaction de redevenir intéressante car la catalyse par le cuivre permet de diminuer considérablement le temps de réaction ainsi que la température de chauffage.

Différentes méthodes peuvent permettre d'obtenir des ions Cu(I) dans le milieu réactionnel [22]: soit le sel de cuivre (I) est utilisé directement en présence d'une base afin d'éviter la formation de sous-produits, soit le Cu(I) est généré in situ par la réduction de sels de Cu(II) en présence d'un agent réducteur comme l'ascorbate de sodium (Tableau 2.1).

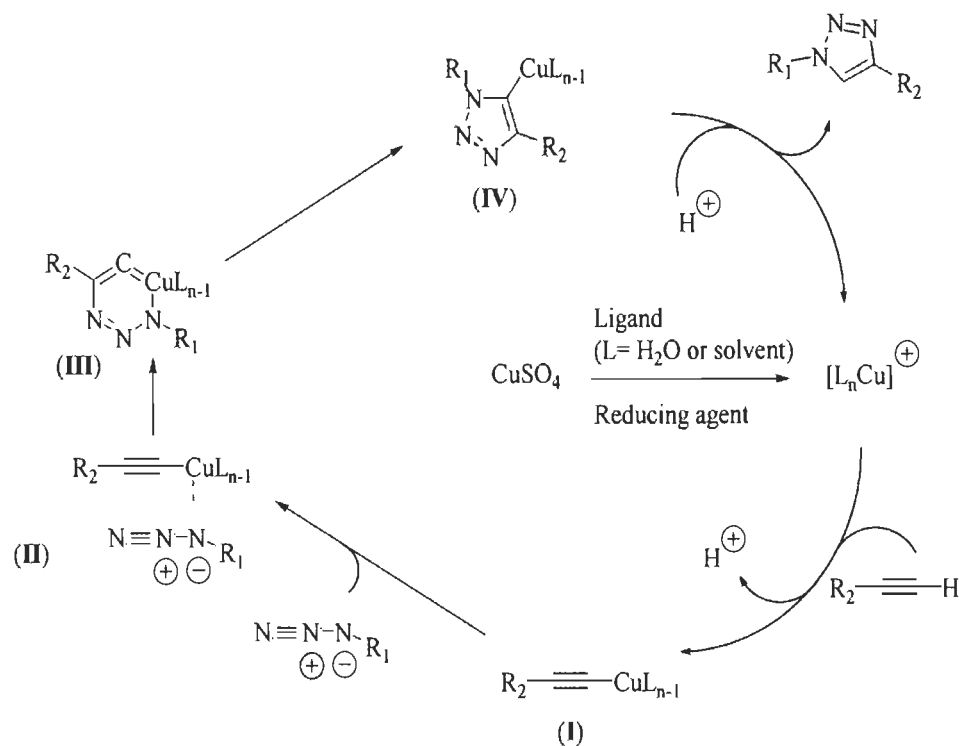
**Tableau 2.1 Exemples de systèmes catalytiques pour la CuAAC [22]**

<i>Degré d'oxydation initial</i>	<i>Catalyseurs (0.25-2 mol%)</i>	<i>Agent réducteur ou oxydant</i>	<i>Bases additionnelles</i>	<i>Solvants</i>
$\text{Cu}^{\text{I}}$	CuI CuBr Cu(PPh <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Br	Aucun	Triéthylamine 2,6-lutidine DIPEA PMDETA	DMF THF Toluène MeCN
$\text{Cu}^{\text{II}}$	CuSO <sub>4</sub> · 5H <sub>2</sub> O	Ascorbate de sodium	Aucune	1:1 H <sub>2</sub> O : <i>t</i> -BuOH 1:1 H <sub>2</sub> O:EtOH
$\text{Cu}^0$	Cuivre métal Poudres/ nanoparticules	Sel d'ammonium	Aucune	2:1 H <sub>2</sub> O : <i>t</i> -BuOH

Cette réaction est réalisée généralement dans un mélange eau-alcool mais l'utilisation de solvants comme le diméthylsulfoxyde (DMSO) et le diméthylformamide (DMF) peut permettre de favoriser la réaction.

Plusieurs mécanismes furent proposés quant au rôle joué par le cuivre. Le premier le fut, en 2002 par Sharpless et al., à partir de calculs de chimie théorique (Figure 2-15) [21].

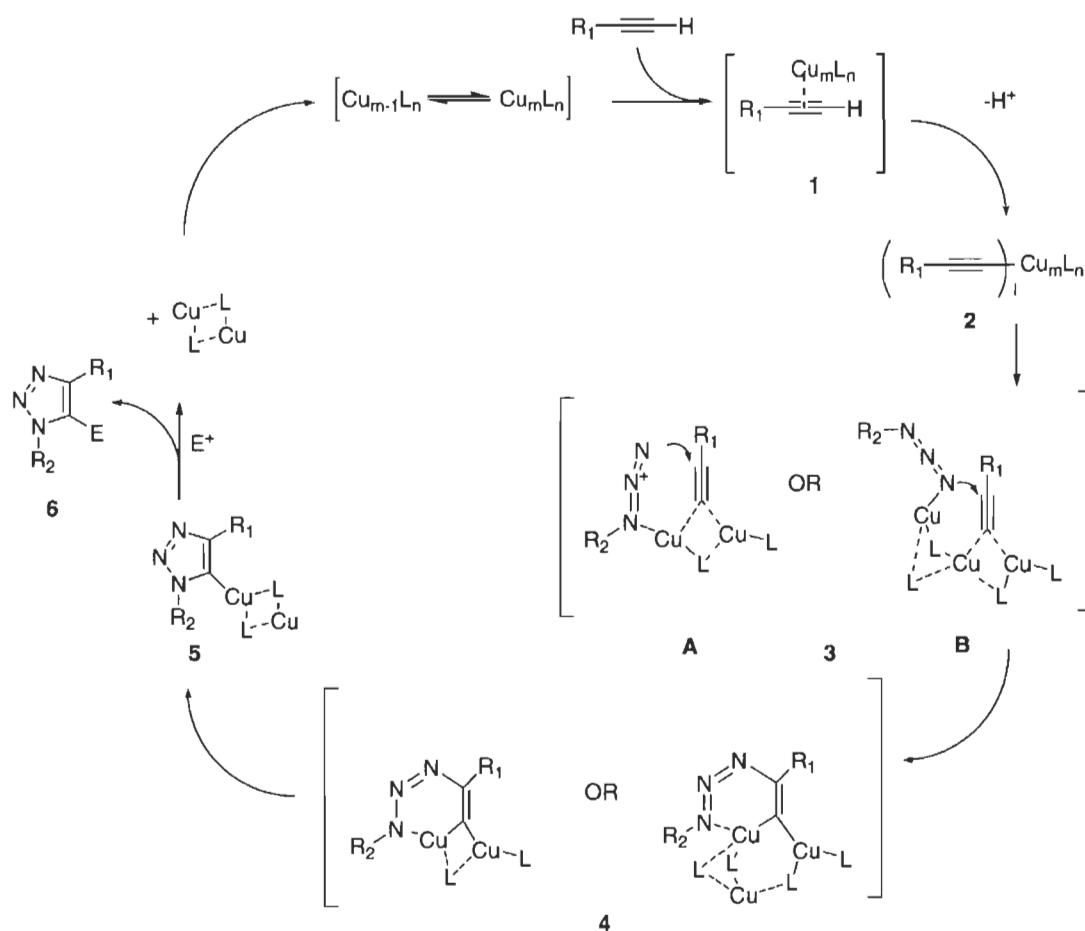
Lors de la première étape, le complexe Cu-acétylide (**I**) se forme par échange de ligand, l'alcyne pouvant être déprotoné par une base. Puis l'azoture va venir réagir sur l'acétylide de cuivre pour former le complexe **II**. L'azote terminal va ensuite réagir sur le carbone C-2 de l'acétylide pour former le métallocycle à six chaînons (**III**). Puis, par contraction du cycle, le dernier intermédiaire (**III**) va former un dérivé triazole-cuivre (**IV**) qui va former par protonation de la liaison C-Cu, le 1,2,3 triazole di-substitué en 1,4.



**Figure 2-15 Premier mécanisme proposé de la réaction de Huisgen catalysée par du cuivre [23]**

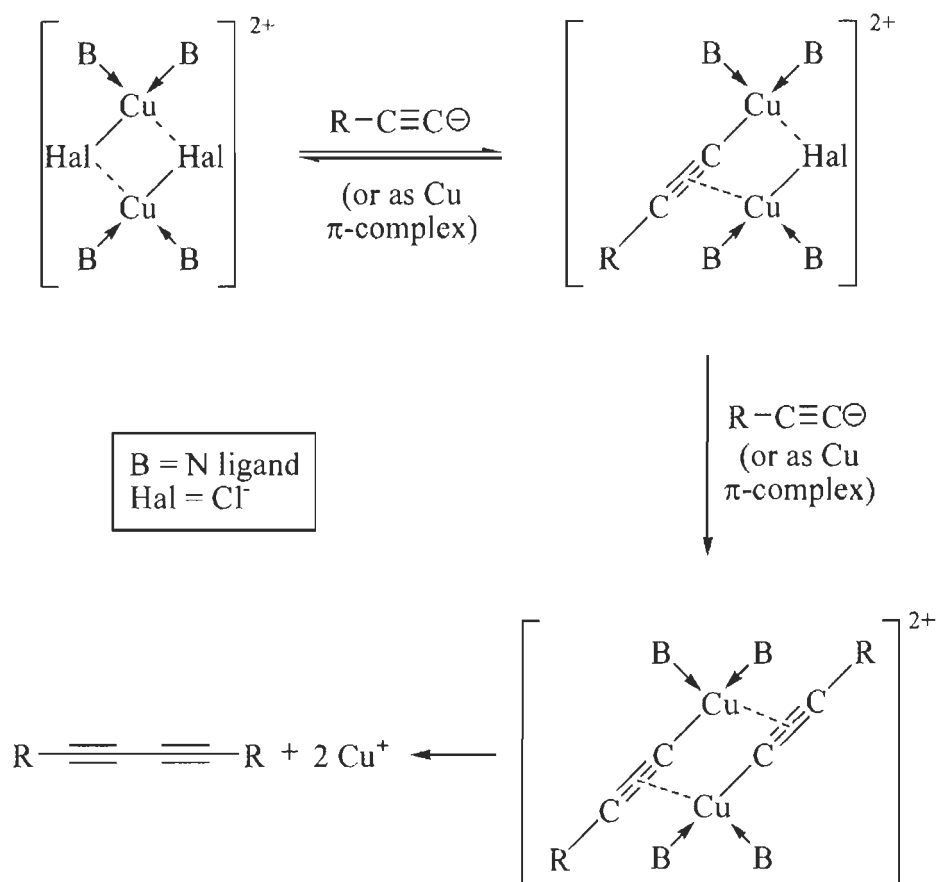
Plus récemment, Finn et al. ont proposé un mécanisme basé sur le fait que le Cu(I) pourrait se lier à plusieurs groupements (Figure 2-16) [24]. Il pourrait aussi bien se lier à l'alcyne, qu'à l'azoture. Ce mécanisme met en jeu un deuxième atome de Cu qui permettrait d'activer l'azoture afin de faciliter le rapprochement des deux groupements et ainsi favoriser la formation du 1,2,3 triazole di-substitué en 1,4.





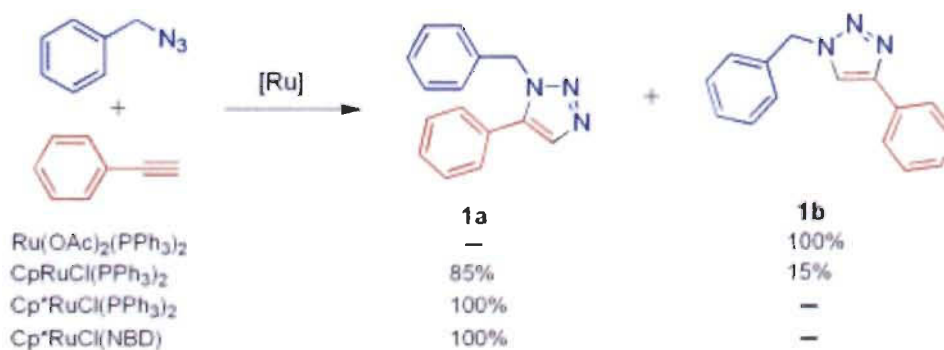
**Figure 2-16 Mécanisme plus récent de la réaction de Huisgen catalysée par le cuivre [24].**

Des recherches ont montré que deux réactions secondaires pouvaient rentrer en compétition avec la CuAAC diminuant ainsi son rendement et entraînant la formation de sous-produits [20]: l'une est un couplage de deux fonctions alcynes terminales (Figure 2-17) et l'autre est la saturation du catalyseur Cu par les fonctions alcynes, empêchant ainsi l'accès à l'azoture.



**Figure 2-17** Couplage de deux alcynes terminaux catalysé par du Cu [22]

D'autres travaux effectués par Sharpless et al. ont également mis en évidence que des catalyseurs à base de ruthénium pouvaient également favoriser la réaction mais que dans ce cas-là, seule la formation du régioisomère 1,5 du 1,2,3 triazole était observée (Figure 2-18) [25].



**Figure 2-18** Réaction de Huisgen catalysée par différents complexes à base de ruthénium [25]

En plus d'utiliser des catalyseurs, les micro-ondes permettraient également de diminuer considérablement les temps de réaction pour des rendements inchangés [23].

Actuellement, la cycloaddition 1,3-dipolaire de Huisgen entre un alcyne et un azide, catalysée par du cuivre est devenue la réaction de click chemistry la plus utilisée. Sa simplicité et sa fiabilité ont fait d'elle le centre de nombreuses recherches.

## 2.5 Objectifs du projet

Mon projet s'intègre dans une étude plus globale visant la réticulation des fibres de la pâte kraft par la cycloaddition 1,3-dipolaire de Huisgen afin d'obtenir de nouvelles propriétés sur le papier. En complément des travaux réalisés dans les laboratoires du LCSN et du CRML portant sur la réticulation des fibres lignocellulosiques par le procédé de « click chemistry », mon projet vise plus spécifiquement :

- Réaliser les réactions de modification (propargylation, tosylation et azidation)) sur la cellulose microcristalline, utilisée comme modèle, puis sur la pâte Kraft. Différents paramètres, comme le temps de réaction et la concentration des réactifs, ont été évalués afin de mettre en évidence leurs impacts sur le degré de substitution. Les degrés de substitutions seront déterminés après chaque modification mise en jeu avant la réticulation directe des fibres via la cycloaddition 1,3-dipolaire de Huisgen (Figure 2-19).
- Déterminer les propriétés papetières de papiers produits à partir des fibres issues des réactions intermédiaires (Figure 2-20).
- Réaliser une première réaction de réticulation directe de la cellulose microcristalline et, si possible, des fibres Kraft via la cycloaddition 1,3-dipolaire de Huisgen.

Comme généralement cette réaction se fait en milieu organique, une adaptation de ces réactions en milieu aqueux sera faite afin de rentrer dans un contexte de chimie verte et de pouvoir l'adapter à grande échelle dans l'industrie papetière.

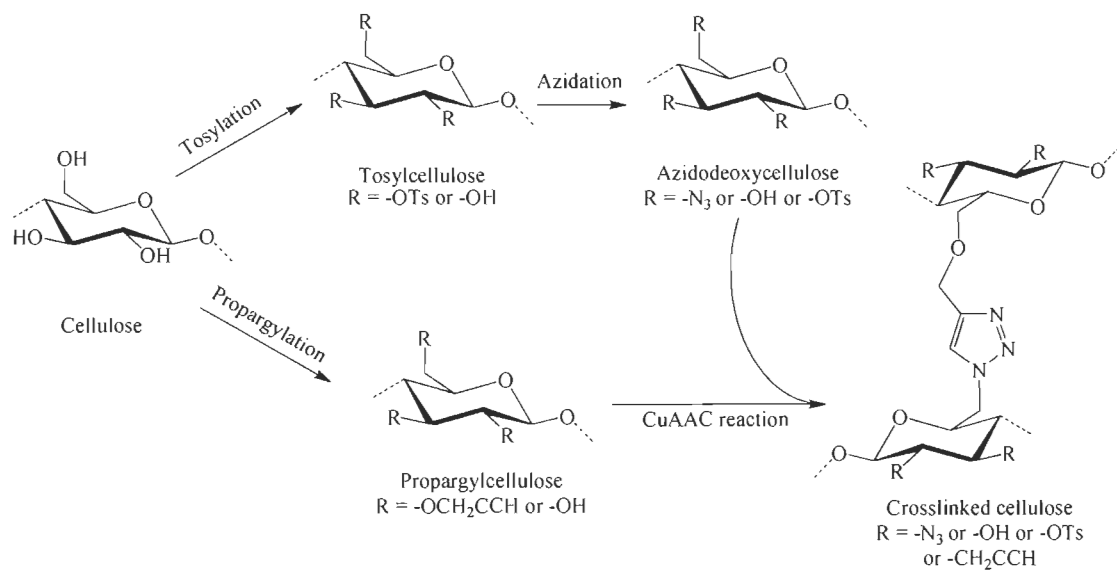


Figure 2-19 Schéma réactionnel de la réticulation directe

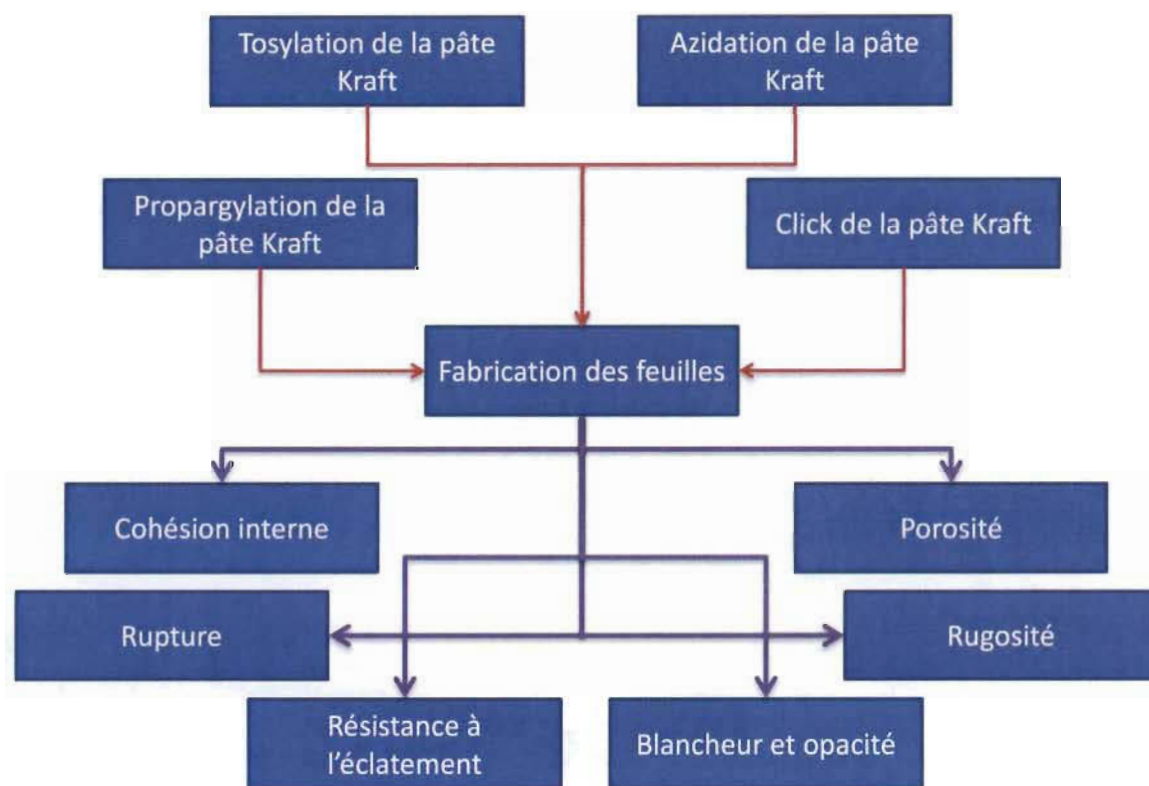


Figure 2-20 Organigramme des différentes étapes réalisées sur le papier

## Chapitre 3 - Matériels et méthodes

### 3.1 Réactifs et solvants utilisés

L'ensemble des matériaux, réactifs et solvants utilisés au cours de ce projet sont des produits commerciaux. Ils sont présentés dans les Tableaux 3.1 et 3.2.

**Tableau 3.1** Tableau de la matière première utilisée

Réactifs de base	Fournisseur
Cellulose microcristalline ( $\approx 20 \mu\text{m}$ )	Sigma Aldrich
Pâte kraft	Kruger Wayagamack

**Tableau 3.2** Tableau des réactifs et solvants utilisés

Réactif/solvant	Formule chimique	Fournisseur	Masse moléculaire (g/mol)
Hydroxyde de sodium	NaOH	Fisher Scientific	40
Bromure de propargyle	$\text{BrCHCH}_2$	Alfa Aesar	118,97
Chlorure de tosyle	TsCl	Sigma Aldrich	190,65
Azoture de sodium	$\text{NaN}_3$	Riedel deHaën	65,01
Triéthanolamine	$\text{Et}_3\text{N}$	Aldrich	101,19
Sulfate de cuivre (II) pentahydraté	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Sigma Aldrich	249,08
Ascorbate de sodium	$\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_6\text{Na}$	Sigma	198,11

## 3.2 Réactions sur la cellulose et la pâte kraft

### 3.2.1 Propargylation

La cellulose microcristalline (2 g) est dispersée dans une solution de soude (5 g dans 54 mL d'eau distillée). Le mélange est ensuite placé au congélateur au minimum 12 heures.

Après avoir laissé décongeler la solution à température ambiante, 40 mL d'eau distillée y sont ajoutés, suivis du bromure de propargyle. Le tout est laissé ensuite à réagir, sous agitation, à température ambiante. Puis le mélange est introduit dans un mélange éthanol/eau (50 mL/ 50 mL) froid. L'ensemble est laissé environ 30 minutes dans un bain de glace, puis le mélange est filtré sur fritté afin de récupérer la cellulose modifiée.

La cellulose est ensuite lavée avec de l'eau chaude suivie d'éthanol chaud. Le produit est ensuite récupéré puis mis au dessiccateur sous vide, à 50°C, pendant une nuit.

La méthode est utilisée pour la réaction sur la pâte kraft. La cellulose microcristalline est remplacée par 10 g de pâte kraft.

### 3.2.2 Tosylation

La cellulose microcristalline (2 g) est dispersée dans une solution de soude (5 g dans 54 mL d'eau distillée). Le mélange est ensuite placé au congélateur au minimum 12 heures.

Après avoir laissé décongeler la solution à température ambiante, 40 mL d'eau distillée y sont ajoutés, suivis du chlorure de tosyle. Pour certains essais, de la triméthylamine est ajoutée à la solution de cellulose avant le chlorure de tosyle. Le tout est laissé ensuite à réagir, sous agitation, à température ambiante. Puis, le mélange est ajouté dans un mélange éthanol/eau (50 mL/50 mL) froid. L'ensemble est laissé environ 30 minutes dans un bain de glace, puis le tout est filtré sur fritté afin de récupérer la cellulose modifiée.

La cellulose est ensuite lavée avec de l'eau chaude. Le pH est vérifié et si celui-ci est acide, des pastilles de soude sont ajoutées afin que le pH soit aux environs de 9. Le produit est ensuite lavé avec de l'eau chaude jusqu'à ce que le pH soit neutre, puis avec de l'éthanol chaud. La cellulose modifiée est ensuite récupérée puis mise au dessiccateur sous vide, à 50°C, pendant une nuit.

La méthode est utilisée pour la réaction sur la pâte kraft. La cellulose microcristalline est remplacée par 10 g de pâte kraft.

### **3.2.3 Azidation**

La cellulose tosylée est récupérée, puis ajoutée à un mélange d'azoture de sodium/eau (5 éq/30 mL). Le tout est laissé ensuite à réagir, sous agitation, à reflux, à 85°C. Après avoir laissé refroidir le produit, celui-ci est récupéré par filtration sur fritté. La cellulose est ensuite lavée avec de l'eau chaude, suivie d'éthanol chaud. Le pH est vérifié et doit être neutre. Le produit est ensuite récupéré puis mis au dessiccateur sous vide, à 50°C, pendant une nuit.

La méthode est utilisée pour la réaction sur la pâte kraft. La cellulose microcristalline est remplacée par 2 g de pâte kraft.

### **3.2.4 Réticulation par click chemistry**

Un gramme de cellulose propargylée et 1 g de cellulose azidée sont broyés et mis dans 20 mL d'eau distillée. Puis, une solution de  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (80 mg dans 10 mL d'eau) et une solution d'ascorbate de sodium (110 mg dans 10 mL d'eau) sont ajoutées à la cellulose modifiée. La réaction est ensuite laissée sous agitation, à température ambiante, pendant 7 jours. Puis, le produit est récupéré par filtration et lavé avec de l'eau chaude, suivie d'éthanol chaud. Le produit est ensuite récupéré puis mis au dessiccateur sous vide, à 50°C, pendant une nuit.

### 3.3 Caractérisation des produits synthétisés

#### 3.3.1 Analyse infrarouge

La spectroscopie infrarouge (IR) est une des méthodes utilisées pour l'identification des molécules organiques et inorganiques ou pour confirmer la présence de groupements fonctionnels bien précis. Elle est basée sur l'étude des interactions entre la matière et un rayonnement électromagnétique. Les spectres infrarouges (IR) ont été réalisés sur un appareil Perkin Elmer système 2000 FT-IR. Les échantillons ont été conditionnés en pastille KBr et les nombres d'ondes sont exprimés en  $\text{cm}^{-1}$ .

#### 3.3.2 Analyse par spectrométrie photoélectronique X

La spectrométrie de photoélectrons X appelée XPS ou ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis) est une spectroscopie dédiée à la caractérisation des surfaces. Elle permet l'identification du pourcentage atomique de chacun des constituants d'un échantillon par rupture des liaisons chimiques existantes via l'action des rayons X. Les spectres XPS ont été réalisés sur un appareil Kratos Axis Ultra.

A partir des spectres XPS, les degrés de substitution (DS) ont été calculés pour chaque réaction. Le DS correspond au nombre moyen de molécules de substituant fixés sur une unité anhydroglucose (UAG). Dans le cas de la propargylation, il a été calculé de la façon suivante.

Sur la cellulose, l'atome dont le nombre ne varie pas après une réaction de propargylation est l'oxygène. Comme il y en a cinq par UAG, le pourcentage d'oxygène trouvé par XPS ( $O_{\text{XPS}}$ ) est divisé par cinq. Le résultat, **A**, correspond au nombre d'UAG.

$$A = \frac{O_{\text{XPS}}}{5} \quad \text{Équation 3.1}$$

La cellulose native est composée de 6 carbones donc :

$$X = 6 \times A \quad \text{Équation 3.2}$$



Le pourcentage de carbone trouvé par XPS,  $C_{XPS}$ , correspond aux atomes de carbone totaux c'est-à-dire ceux de la cellulose (X) et ceux des groupements propargyles. Pour obtenir le pourcentage de carbones correspondant aux groupements propargyles (Y), on fait :

$$Y = C_{XPS} \times X \quad \text{Équation 3.3}$$

Comme le groupement propargyle est composé de 3 carbones :

$$Z = \frac{Y}{3} \quad \text{Équation 3.4}$$

où Z correspond au nombre de groupements propargyles. Finalement le DS est donné par :

$$DS = \frac{Z}{A} \quad \text{Équation 3.5}$$

### 3.4 Analyses microscopiques

#### 3.4.1 Microscopie optique

Le microscope optique permet l'observation d'objets ou de détails d'objets indiscernables à l'œil nu. Il est caractérisé par son grandissement angulaire qui permet de donner une image agrandie angulairement d'un objet et par sa résolution qui permet d'agrandir tous les détails de l'objet.

#### 3.4.2 Microscopie optique à fluorescence

Le microscope optique à fluorescence permet d'observer des objets ou des détails d'objets fluorescents. Ceci est permis par l'émission d'une lumière, généralement ultraviolette qui va exciter les électrons de l'objet afin qu'ils émettent de la lumière fluorescente (ceci n'est possible que pour les objets sensibles à l'excitation). Les observations au microscope à fluorescence ont été réalisées sur un appareil Scope A1 Zeiss.

### 3.5 Préparation des feuilles tests

Au cours de ce projet, la technique utilisée pour la préparation des feuilles est la technique Tappi T 205 sp-02.

Plusieurs séries de feuilles ont été réalisées :

- Une série de 7 feuilles témoins composées de pâte kraft non modifiée;
- Une série de 7 feuilles avec 25% de pâte modifiée et 75% de pâte kraft;
- Une série de 7 feuilles avec 50% de pâte modifiée et 50% de pâte kraft.

#### 3.5.1 Préparation de la pâte

La pâte kraft et la pâte modifiée sont mises chacune dans 2 L d'eau distillée, pendant minimum 4 heures avant de fabriquer les feuilles. Environ 7 feuilles sont faites pour chaque condition et elles doivent faire 1,2 g.

#### 3.5.2 Désintégration

La pâte bien imbibée d'eau est ensuite mise dans un désintégrateur (Figure 3-1). Celui-ci va désintégrer la pâte afin que les fibres soient bien mises en suspension. Chacune des pâtes a été mise au désintégrateur pendant 10 minutes à 1000 rtm.



**Figure 3-1**      **Le désintégrateur**

Avant de préparer les feuilles, la siccité réelle des deux pâtes, exprimée en g/L, est calculée. Comme on connaît la masse de pâte sèche initialement mise dans les 2 L d'eau déminéralisée, la siccité théorique peut être calculée afin de connaître la masse théorique de pâte nécessaire pour faire une feuille de 1,2 g. Puis, une feuille est réalisée à l'aide de la formette et séchée sur la plaque chauffante afin de connaître le poids de la feuille et donc la siccité réelle de la pâte.

### 3.5.3 Préparation de la feuille à l'aide de la formette

Afin d'avoir des feuilles de 1,2 g, la masse nécessaire de pâte est pesée. On remplit la formette d'eau déminéralisée (Figure 3-2) sur 10 cm environ, on y verse notre pâte puis on finit de la remplir avec de l'eau déminéralisée. La suspension est homogénéisée grâce à l'outil prévu à cet effet puis l'eau est drainée afin qu'il ne reste sur le filtre que la feuille humide. Deux papiers buvards sont mis sur la feuille humide, puis une plaque métallique est disposée sur ceux-ci. On passe un rouleau sur la plaque afin d'expulser en partie l'eau de la feuille permettant à celle-ci de se détacher du filtre et de se coller sur l'un des papiers buvard. Le deuxième buvard est jeté.



Figure 3-2 La formette

### 3.5.4 Passage à la presse

Les feuilles sont ensuite passées à la presse (Figure 3-3) afin d'enlever le maximum d'eau pour faciliter leur séchage. Chaque papier buvard sur lequel est collée la feuille est mis entre un buvard sec et une plaque métallique (placée du côté de la feuille). Un premier pressage de 5 minutes est effectué. Les buvards humides sont enlevés, la feuille de papier est transposée du buvard sur la plaque métallique puis remise avec un nouveau buvard sec pour un second pressage de 2 minutes.



**Figure 3-3 La presse**

Les feuilles ainsi préparées sont mises sur des supports afin de les maintenir plates, puis mises à sécher dans une pièce à température et humidité contrôlées (50% d'humidité relative à 23°C).

## 3.6 Tests papetiers

Différents tests papetiers ont été réalisés afin de pouvoir analyser les propriétés optiques et physiques des feuilles composées de pâte modifiée.

### 3.6.1 Tests optiques

Les tests de blancheur et d'opacité ont été réalisés sur 5 feuilles de chaque série et sur l'ensemble de la feuille. Les tests sont non destructifs donc réalisés avant les tests physiques.

La blancheur est définie comme étant l'aptitude du papier à réémettre la lumière reçue. Elle correspond à la mesure de la réflectance (proportion de lumière incidente réfléchie

par la surface) de la lumière bleue (457 nm) sur un échantillon d'opacité infinie (pile de feuilles). La blancheur de référence est celle de l'oxyde de magnésium dont le niveau de blancheur est de 100%.

La blancheur est déterminée selon les normes ISO. La norme ISO pour la blancheur du papier utilise un pourcentage comme unité. Plus le pourcentage est élevé, plus le papier est blanc. Les tests de blancheur ont été réalisés selon la technique TAPPI T 452 om-98 avec un appareil Technibrite TB-1C (Figure 3-4).



**Figure 3-4      Technibrite**

L'opacité est l'une des propriétés du papier, opposée à la transparence. Cette propriété est importante pour les papiers de faible grammage. Elle correspond au rapport de la réflectance mesurée à la longueur d'onde de 572 nm d'une feuille seule placée sur un support noir par rapport à la réflectance d'un papier d'opacité infinie (pile de feuilles).

Le test d'opacité (non destructif) a été réalisé sur 5 feuilles de chaque série avec un Technibrite selon la technique TAPPI T 425 om-01.

### 3.6.2 Tests physiques

On reprend les 5 feuilles de chaque série précédemment utilisés pour les tests optiques et chacune d'entre elles est découpée comme suit : une moitié pour le test de résistance à l'éclatement, une bande de 10 cm sur 1,5 cm pour le test de rupture, une bande de 12,7×2,54 cm est découpée pour le test de cohésion interne et le reste est utilisé pour les tests de porosité et de rugosité

**Résistance à l'éclatement.** La résistance à l'éclatement est la pression maximale à laquelle un papier peut résister sans se briser lorsqu'une pression perpendiculaire au plan est appliquée sur l'échantillon. Elle est exprimée en kilopascal (kPa).

Les feuilles sont maintenues sur un support sous lesquelles une membrane va gonfler contre le papier jusqu'à ce qu'il éclate. L'indice d'éclatement permet de relier la résistance à l'éclatement par rapport au grammage de l'échantillon. Cet indice est exprimé en kilopascal mètre carré par gramme ( $\text{kPa.m}^2/\text{g}$ ).

Les mesures ont été faites à deux endroits différents sur chaque moitié de feuilles à l'aide d'un éclatomètre de type Mullen (Figure 3-5) selon la technique TAPPI T 403 om-97.

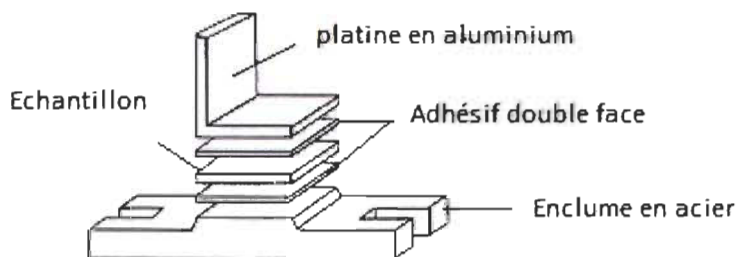


**Figure 3-5 Éclatomètre Mullen**

**Test de cohésion interne (Scott bond tester).** Ce test détermine la force de cohésion interne du papier en mesurant l'énergie nécessaire pour séparer l'échantillon en deux couches. Cette force, exprimée en  $\text{kJ/m}^2$  a été mesurée par un Monitor/Internal Bond TM5 80-01-01, selon la méthode TAPPI T569 pm-00.

Pour ce test, il a été admis de ne retenir qu'une bandelette (12,7×2,54 cm) sur les 5 de chaque série. L'appareil est composé d'une station pour la préparation des échantillons et d'un testeur Scott bond.

La station de préparation permet de préparer à partir d'une bandelette jusqu'à 5 échantillons (12,7×2,54 cm) en même temps : l'échantillon de papier est lié de chaque coté par un ruban adhésif double face, à deux blocs de métal et le tout est consolidé par serrage (Figure 3-6).



**Figure 3-6 Montage de l'échantillon pour le test de cohésion interne**

Le testeur Scott band, quant à lui, permet de mesurer l'énergie de délamination. Pour cela, un pendule vient frapper le bloc de métal lié au papier par l'adhésif. L'impact permet de rompre les fibres internes du papier. Le système mesure l'énergie perdue par le pendule pour briser la structure du papier, c'est l'énergie de délamination.

La force de cohésion interne  $F$  ( $\text{J/m}^2$ ) est calculée comme suit :

$$F = \frac{R}{1000} \quad \text{où } R : \text{ force de délamination } (\text{J/m}^2) \quad \text{Équation 3.6}$$



**Test de rupture.** Ce test permet de mesurer la résistance à la traction du papier. Les tests ont été réalisés avec un appareil Instron 4201 (Figure 3-7) selon la technique TAPPI T 494 om-01.

Chaque bande de 10×1,5 cm préalablement découpée est bloquée dans les petits étaux de l'appareil puis celui-ci va étirer la bande jusqu'à sa rupture.



**Figure 3-7      Analyseur de résistance à la traction Instron 4201**

La longueur de rupture (L), exprimée en km, est la longueur limite au-delà de laquelle une bande de papier suspendue se rompt sous son propre poids. Elle est calculée à partir de la résistance à la rupture (R) d'une bande de papier de 15 mm de grammage (g, en kg/m<sup>2</sup>) exprimée en kilogramme (kg) que l'on convertit en kilomètre (km) selon l'équation :

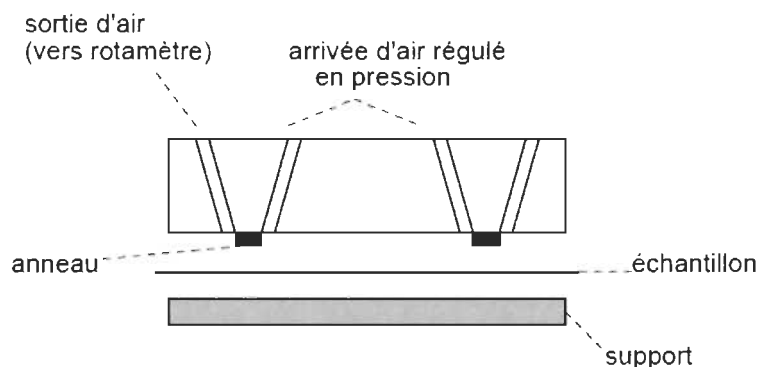
$$L = \frac{R}{15\text{mm}} \times \frac{9,8047\text{N}}{\text{kgF}} \times \frac{101,97\text{g}}{\text{N}} \times \frac{1}{\text{g}} \times \frac{1000\text{mm}}{1\text{m}} \times \frac{1\text{km}}{1000\text{m}} \quad \text{Équation 3.7}$$



De manière simplifiée, la longueur de rupture correspond au rapport de la résistance à la rupture sur le grammage de l'échantillon ( $\text{g/m}^2$ ) :

$$L = 66,67 \times \frac{R}{g} \quad \text{Équation 3.8}$$

**Test de rugosité.** La rugosité est définie par l'importance des déformations du plan de la surface du papier et prend en compte la profondeur, l'amplitude et le nombre de déformations de ce plan. Pour la mesurer, une feuille de papier est fixée avec une pression prédéfinie entre la tête de mesure et le support de l'appareil, puis de l'air sous pression est injecté dans le montage. La mesure du débit d'air pénétrant entre le disque de mesure et la surface du papier correspond directement à un indicateur de la rugosité. Celle-ci est étalonnée en profondeur moyenne de creux exprimée en  $\mu\text{m}$ . Plus la valeur est élevée, plus la surface du papier est rugueuse. Les tests ont été réalisés avec un Parker Print Surf (Figure 3-8) selon la technique TAPPI T 538 om-01.



**Figure 3-8. Représentation de l'appareil Parker Print Surf**

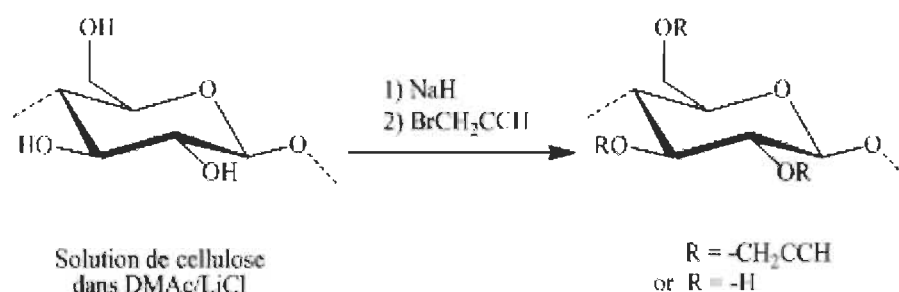
**Test de perméabilité à l'air ou porosité Bekk.** La perméabilité à l'air du papier correspond au débit d'air pouvant passer à travers l'ensemble de la feuille sous une différence de pression donnée. Elle est un indicateur de l'aptitude du papier à laisser traverser l'air. Pour ce test, comme pour le test de rugosité, une feuille de papier est fixée avec une pression prédéfinie entre la tête de mesure et le support de l'appareil, puis de l'air sous pression est injecté dans le montage. La mesure du débit d'air pénétrant à l'intérieur de la feuille correspond directement à la porosité et est exprimé en  $\text{ml/min}$

(unité Bekk). Plus la valeur augmente, plus la porosité est importante. Les tests ont été réalisés avec un Paker Print Surf selon la technique TAPPI T 547 om-97.

## Chapitre 4 - Optimisation des réactions

### 4.1 Réaction de propargylation

La méthode classique de propargylation se fait en milieux organique. La cellulose est dissoute dans une solution LiCl/DMAc (N,N-diméthylacétamide) afin d'augmenter la surface de réaction puis activée en présence d'hydruire de sodium. La cellulose est ensuite mise à réagir avec le bromure de propargyle afin de former la cellulose propargylée par substitution nucléophile [26,27] (Figure 4-1).



**Figure 4-1 Propargylation de la cellulose en milieu organique**

Au cours de ce projet, nous avons travaillé en milieux aqueux pour éliminer l'utilisation de LiCl/DMAc.

En milieu aqueux, la cellulose est propargylée par le bromure de propargyle en présence d'hydroxyde de sodium. La propargylation en présence de soude a été mise au point par Tankam et al. [28] sur de l'amidon. Ils ont pu mettre en évidence que la concentration de soude utilisée influençait fortement le degré de substitution en propargyle sur l'unité anhydroglucose.

L'utilisation de soude a ensuite été appliquée à la cellulose par Kamide et al. [29]. La soude ainsi utilisée permet de dissoudre la cellulose et de la rendre plus réactive. En effet, la soude permettrait de rompre partiellement les liaisons hydrogènes intramoléculaires augmentant ainsi la solubilité. Mais la cellulose microcristalline issue de la pâte à papier ne semble pas pouvoir être dissoute entièrement selon la méthode de Kamide et al. et ce sont Isogai et Atalla [30] qui ont mis en évidence que la cellulose microcristalline issue du bois était soluble dans une solution de soude de 5%.

Pour ce projet, les propargylations de la cellulose ont été réalisées selon la méthode d'Isogai et d'Atalla [30].

Après que la cellulose microcristalline (ou la pâte kraft) ai été dispersée dans une solution de soude et mise au congélateur afin d'être dissoute, celle-ci est décongelée puis mise à réagir avec du bromure de propargyle, sous agitation, à température ambiante. La cellulose modifiée est ensuite précipitée grâce à un mélange d'éthanol et d'eau, puis récupérée par filtration, lavée avec de l'eau chaude suivie d'éthanol chaud et mise à l'étuve sous pression, à 50°C, pendant une nuit.

Au cours des réactions de propargylation, différents paramètres ont été évalués afin de mettre en évidence leur influence sur le degré de substitution.

#### 4.1.1 Propargylation de la cellulose microcristalline

##### 4.1.1.1 Influence du nombre d'équivalents de bromure de propargyle sur le DS

Pour évaluer l'influence du nombre d'équivalents de bromure de propargyle sur le degré de substitution (DS), nous avons fait varier la quantité de bromure de propargyle de 2,5 à 10 équivalents par unité glucidique (la concentration en cellulose étant maintenue constante). Les résultats sont reportés sur le Tableau 4.1.

**Tableau 4.1 Influence du nombre d'équivalents de bromure de propargyle sur la cellulose**

Nombre d'équivalents de bromure	Conditions de réaction	Solvant	Base	Rendement massique (%)	DS
2,5	T.A. 7 jours	H <sub>2</sub> O	NaOH	50,0	0,19
5	T.A. 7 jours	H <sub>2</sub> O	NaOH	120,0	1,36
7,5	T.A. 7 jours	H <sub>2</sub> O	NaOH	102,5	1,57
10	T.A. 7 jours	H <sub>2</sub> O	NaOH	124,5	1,88

Une analyse des résultats montre que pour un temps et une température de réaction identique, le nombre d'équivalents de bromure de propargyle influence fortement le DS. En effet, plus le nombre d'équivalents de bromure de propargyle augmente, plus le DS augmente.

#### 4.1.1.2 Influence du temps de réaction sur le DS

L'effet du temps de réaction sur le DS a été évalué en réalisant les réactions de 5 eq et 7,5 eq de bromure de propargyle, pendant 1 jour et 7 jours chacune. Les résultats sont présentés dans le Tableau 4.2.

**Tableau 4.2 Influence du temps de réaction**

Nombre d'équivalents de bromure	Conditions de réaction	Solvant	Base	Rendement massique (%)	DS
5	T.A. 1 jour	H <sub>2</sub> O	NaOH	92,0	1,34
5	T.A. 7 jours	H <sub>2</sub> O	NaOH	120,0	1,36
7,5	T.A. 1 jour	H <sub>2</sub> O	NaOH	105,5	1,48
7,5	T.A. 7 jours	H <sub>2</sub> O	NaOH	102,5	1,57

A partir des résultats présentés dans le Tableau 4.2, nous pouvons voir que le DS n'augmente pas significativement lorsque le temps de réaction augmente. Le temps de réaction n'a donc pas d'influence sur le DS car la réaction se fait rapidement.

#### 4.1.2 Propargylation de la pâte kraft

Comme sur la cellulose microcristalline, le temps de réaction n'influence pas vraiment le DS, seule l'influence du nombre d'équivalents de bromure de propargyle a été étudiée sur la pâte kraft.

De la même manière que pour la cellulose, l'influence du nombre d'équivalents de bromure de propargyle sur le degré de substitution, dans le cas de la pâte, a été étudié en faisant varier la quantité de bromure de propargyle de 2,5 à 10 éq (Tableau 4.3).

**Tableau 4.3 Influence du nombre d'équivalents de bromure de propargyle sur la pâte**

Nombre d'équivalents de bromure	Conditions de réaction	Solvant	Base	Rendement massique (%)	DS
2,5	T.A. 1 jour	H <sub>2</sub> O	NaOH	87,0	0,58
5	T.A. 1 jour	H <sub>2</sub> O	NaOH	82,8	0,58

D'après les résultats obtenus, l'augmentation de la quantité de bromure n'augmente pas le DS. Cette observation peut être expliquée par le fait que contrairement à la cellulose microcristalline, la pâte kraft est composée de cellulose mais également de lignines et d'hémicelluloses. Le nombre de groupement hydroxyles accessibles est donc limité et le bromure de propargyle se retrouve vite en excès.

De plus, pour une quantité de bromure de propargyle équivalente, les DS obtenus sur la pâte sont plus faibles que ceux obtenus sur la cellulose. Comme dans la pâte, les groupements hydroxyles sont peu accessibles le greffage est donc plus difficile.

#### 4.1.3 Caractérisation des matériaux propargylés

Pour chaque réaction de propargylation, une analyse par spectroscopie infrarouge a été réalisée afin de vérifier la présence du groupement propargyle sur les échantillons de cellulose microcristalline et de pâte kraft modifiée. Pour cela, les spectres IR de la cellulose microcristalline et de la pâte kraft de référence ont été comparés aux spectres des produits obtenus.

Comme sur tous les autres spectres IR de cellulose propargylée, nous pouvons observer sur le spectre présenté à la Figure 4-2 que contrairement à la cellulose modifiée, la cellulose microcristalline native possède des bandes plus intenses dans la région correspondant à la fréquence de vibration des OH (vers 3500 cm<sup>-1</sup>). Ceci démontre que la cellulose native possède plus de groupements OH que la cellulose modifiée ce qui conforterait un éventuel greffage. Celui-ci est confirmé par la présence d'une bande

d'absorption vers  $2117\text{ cm}^{-1}$ , correspondant à la présence du groupement propargyle, qui comme attendu n'est pas présente sur le spectre de la cellulose native.

Dans le cas de la pâte kraft propargylée, présentée à la Figure 4-3, la présence des bandes caractéristiques du groupement propargyle confirme le greffage. Par contre, la bande d'absorption vers  $3500\text{ cm}^{-1}$ , correspondant à la fréquence de vibration des groupements hydroxyles est plus intense que celle pour la cellulose propargylée ce qui démontre un moins bon greffage des groupements propargyles sur la pâte. Cette observation est confirmée par la faible amplitude de la bande d'absorption vers  $2117\text{ cm}^{-1}$ .

Pour chaque réaction de propargylation, une analyse par XPS a été réalisée afin de pouvoir, en plus de calculer le DS, vérifier la présence du groupement propargyle sur les échantillons de cellulose microcristalline et de pâte kraft modifiée. Pour vérifier la présence du groupement propargyle, les spectres XPS de la cellulose microcristalline et de la pâte kraft de référence ont été comparés aux spectres des produits obtenus.

Le groupement propargyle est composé uniquement de carbone et d'hydrogène. Les atomes d'hydrogène n'étant pas visibles sur les spectres XPS, seul un changement au niveau du pourcentage atomique des carbones a été étudié. Comme sur tous les autres spectres XPS de cellulose propargylée, nous pouvons observer à la Figure 4-4 que le pourcentage atomique de carbone présent sur la cellulose propargylée est nettement supérieur à celui de la cellulose microcristalline non greffée. Cette observation confirme le greffage des groupements propargyles sur la cellulose. Comme pour la cellulose, le pourcentage atomique de carbone présent sur la pâte propargylée est supérieur à celui de la pâte non greffée (Figure 4-5), ce qui confirme le greffage.

Par contre, l'augmentation du pourcentage atomique de carbone dans le cas de la cellulose est supérieure à celle pour la pâte kraft. Le greffage des groupements propargyles sur la cellulose est donc plus important que sur la pâte. Cette observation est confirmée par les DS obtenus et par l'analyse des spectres IR.

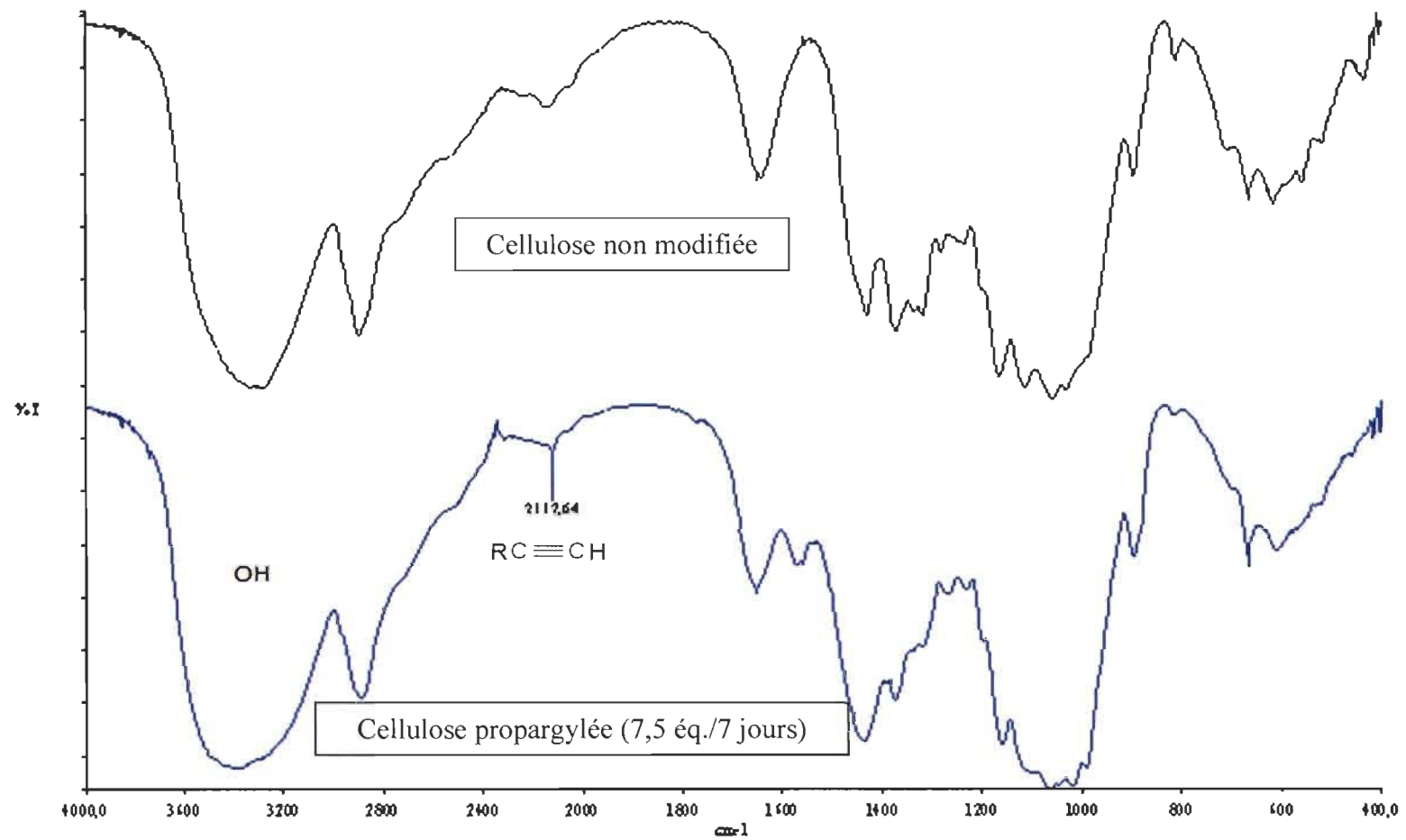


Figure 4-2 Spectre IR de cellulose microcristalline propargylée



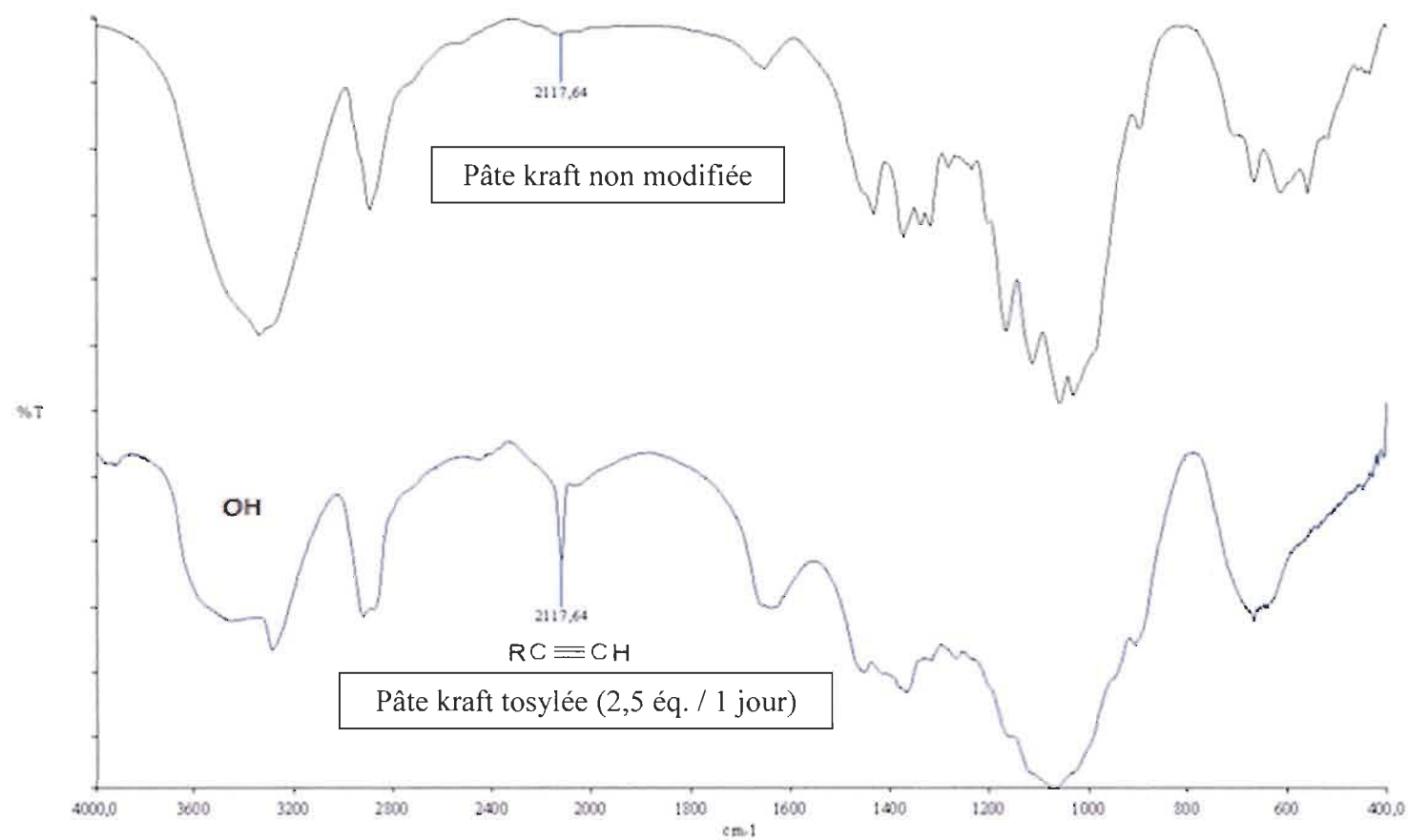
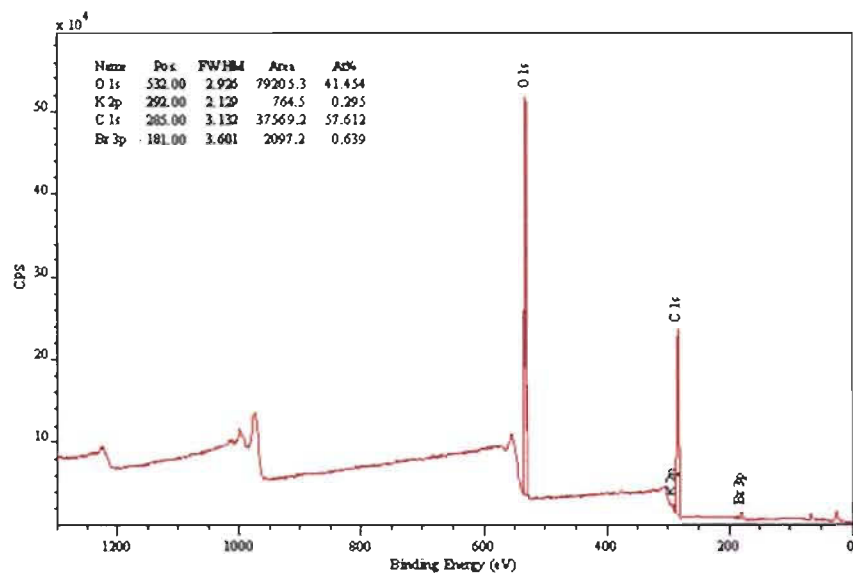
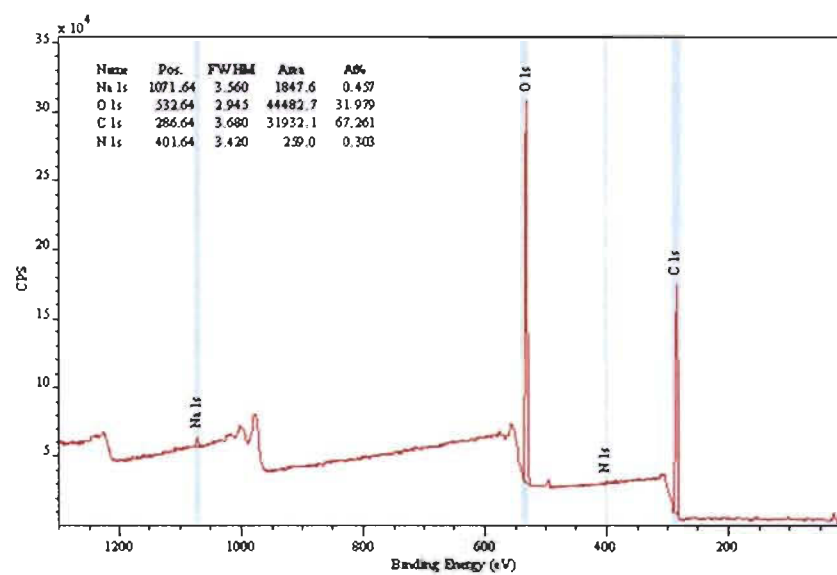


Figure 4-3 Exemple d'un spectre IR de pâte kraft propargylée

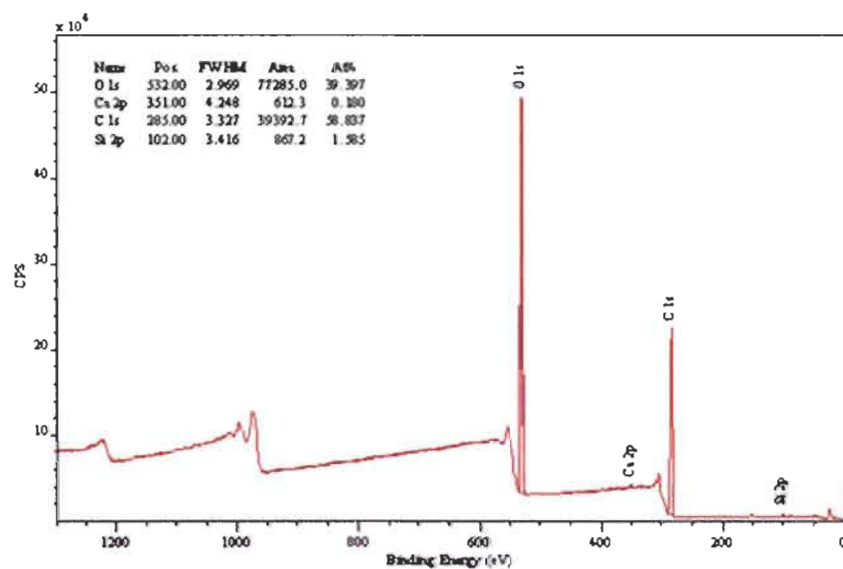


Cellulose non modifiée

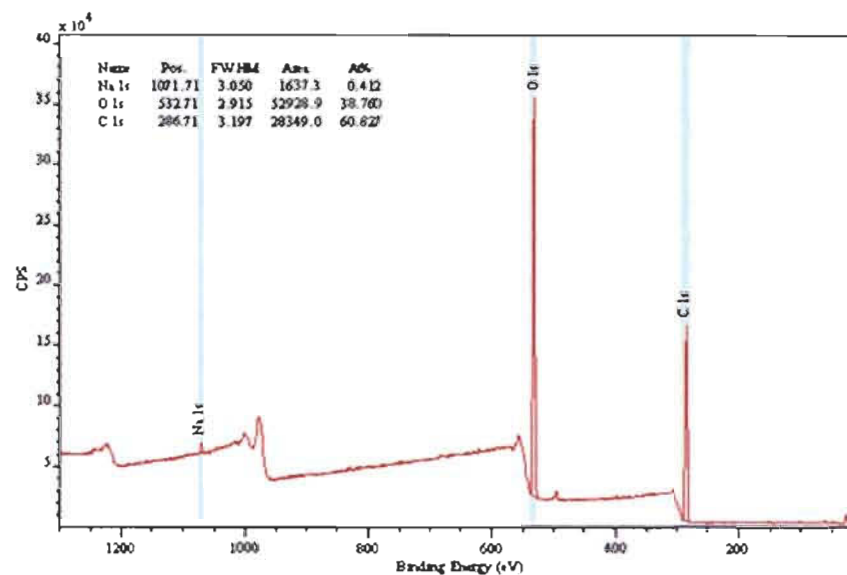


Cellulose propargylée

Figure 4-4 Spectres XPS de la cellulose propargylée



Pâte kraft non modifiée



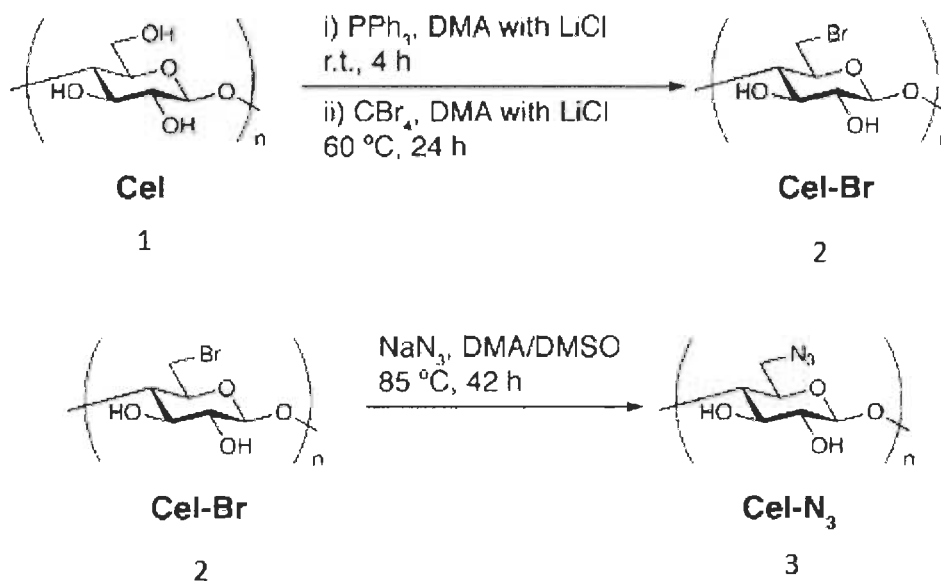
Pâte kraft propargylée

Figure 4-5 Spectre XPS de la pâte kraft propargylée

## 4.2 Réaction de tosylation

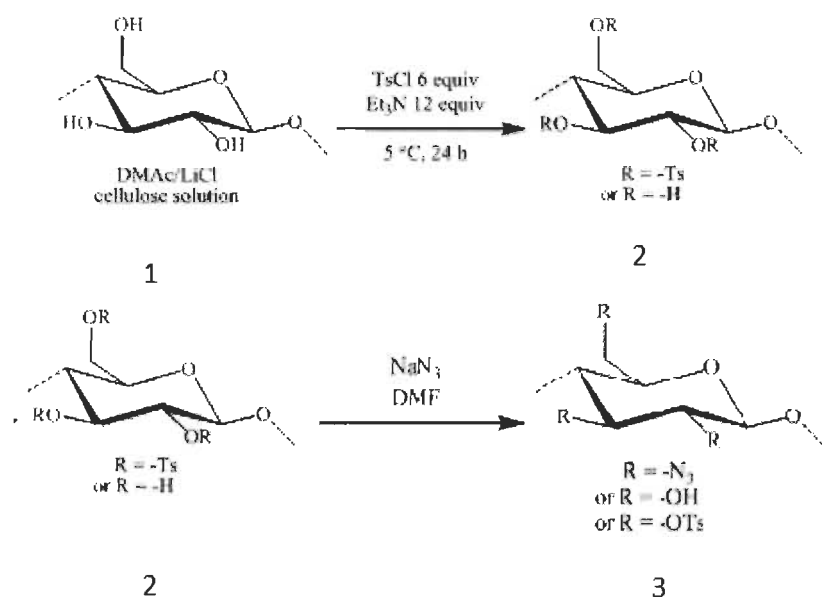
Pour azider la cellulose, il est nécessaire de fixer un bon nucléofuge sur celle-ci afin de faciliter l'azidation par substitution nucléophile. Différentes méthodes sont recensées dans la littérature.

L'une d'entre-elles consiste à faire dissoudre la cellulose dans une solution de LiCl en présence de DMA puis de fixer un brome sur la cellulose en la faisant réagir avec du tétrabromure de carbone en présence de triphénylphosphine. La cellulose bromée est ensuite mise à réagir avec NaN<sub>3</sub> dans un mélange de DMA/DMSO, pour former la cellulose azidée (Figure 4-6) [31,32].



**Figure 4-6 Réaction d'azidation passant par de la cellulose bromée**

Une autre technique consiste à tosyler la cellulose : la cellulose préalablement dissoute dans une solution LiCl/DMAc, est mise à réagir avec du chlorure de tosyloxy en présence de triéthylamine. Puis, la cellulose tosylée est azidée avec un excès d'azoture de sodium, dans du DMF (Figure 4-7) [33,34].



**Figure 4-7 Réaction d'azidation passant par de la cellulose tosylée**

Comme la mise en place de la bromation est plus complexe, qu'elle ne peut pas se réaliser dans l'eau et qu'actuellement des recherches sur la tosylation en milieu aqueux sont réalisées au sein du LCSN à Limoges, l'azidation de la cellulose au cours de ce stage a été réalisée uniquement en passant par une étape de tosylation.

Après que la cellulose microcristalline (ou la pâte kraft) ai été dispersée dans une solution de soude et mise au congélateur afin d'être dissoute, celle-ci est décongelée puis mise à réagir avec du chlorure de tosyle, sous agitation, à température ambiante. Si la réaction se fait en présence de triéthylamine, celle-ci est ajoutée avant le chlorure de tosyle. La cellulose modifiée est ensuite précipitée grâce à un mélange d'éthanol et d'eau, puis récupérée par filtration, lavée avec de l'eau chaude suivie d'éthanol chaud et mise à l'étuve sous pression, à  $50^\circ\text{C}$ , pendant une nuit.

#### 4.2.1 Tosylation de la cellulose microcristalline

##### 4.2.1.1 Influence du nombre d'équivalents de chlorure de tosyle sur le DS

Pour évaluer l'influence du nombre d'équivalents de chlorure de tosyle sur le degré de substitution (DS), nous avons fait varier la quantité de chlorure de tosyle de 2 à 6

équivalents par unité glucidique (la concentration en cellulose étant maintenue constante). Les résultats sont reportés sur le Tableau 4.4.

**Tableau 4.4 Influence du nombre d'équivalents de TsCl sur la cellulose**

Nombre d'équivalents de TsCl	Conditions de réaction	Solvant	Base	Rendement massique (%)	DS
2	T.A., 1 nuit	H <sub>2</sub> O	NaOH	79,5 (77)	0,28
4	T.A., 1 nuit	H <sub>2</sub> O	NaOH	138	0,37
6	T.A., 1 nuit	H <sub>2</sub> O	NaOH	128 (153)	0,45

Une analyse des résultats montre que pour un temps et une température de réaction identique, le nombre d'équivalents de chlorure de tosyle influence fortement le DS. En effet, plus le nombre d'équivalents de chlorure de tosyle augmente, plus le DS augmente.

#### 4.2.1.2 Influence du temps de réaction sur le DS

L'effet du temps de réaction sur le DS a été évalué en réalisant les réactions avec 6 équivalents de chlorure de tosyle pendant 1 nuit et 5 jours. Les résultats sont présentés dans le Tableau 4.5.

**Tableau 4.5 Influence du temps de réaction sur le DS**

Nombre d'équivalents de TsCl	Conditions de réaction	Solvant	Base	Rendement massique (%)	DS
6	T.A. 1 nuit	H <sub>2</sub> O	NaOH	128 (153)	0,45
6	T.A. 5 jours	H <sub>2</sub> O	NaOH	136,5	0,15

Pour un nombre d'équivalents de TsCl identique, une augmentation du temps de réaction entraîne une diminution du DS. Ceci est dû au pH du milieu qui devient progressivement acide entraînant ainsi une dégradation de la cellulose. La formation d'acide chlorhydrique au cours de la réaction est responsable de l'acidité observée. En début de réaction l'acide est neutralisé par la soude mais progressivement l'acide, en excès

entraîne la dégradation de la cellulose. Il est donc préférable que le temps de réaction ne soit pas trop long.

#### 4.2.1.3 Influence de la triéthylamine sur le DS

Comme dans la littérature, la tosylation est souvent décrite en présence de triéthylamine, l'influence de la triéthylamine sur la tosylation a été étudiée. Pour cela, la triéthylamine est introduite dans les mêmes proportions que le chlorure de tosylo et nous avons fait varier la quantité de chlorure de tosylo de 2 à 6 équivalents par unité glucidique. Les résultats sont reportés sur le Tableau 4.6.

**Tableau 4.6 Influence de la triéthylamine sur la tosylation**

Nombre d'équivalents de TsCl	Nombre d'équivalents de Et <sub>3</sub> N	Conditions de réaction	Solvant	Base	Rendement massique (%)	DS
2	2	T.A. 1 nuit	H <sub>2</sub> O	NaOH	71,0	0,21
6	6	T.A. 1 nuit	H <sub>2</sub> O	NaOH	142,5	1,04

Les DS obtenus montrent que pour un temps et une température de réaction identique, le DS augmente fortement lorsque le nombre d'équivalents de TsCl et de triéthylamine augmente.

En comparaison avec les résultats du Tableau 4.4, pour les mêmes conditions de réaction et le même nombre d'équivalent de TsCl, les DS obtenus en présence de triéthylamine sont supérieurs à ceux obtenus sans triéthylamine. La triéthylamine favorise donc la tosylation.

### 4.2.2 Tosylation de la pâte kraft

#### 4.2.2.1 Influence du nombre d'équivalents de chlorure de tosylo sur le DS

Comme pour la cellulose microcristalline, pour évaluer l'influence du nombre d'équivalents de chlorure de tosylo sur le degré de substitution (DS), nous avons fait varier la quantité de chlorure de tosylo de 2 à 6 équivalents par unité glucidique. Les résultats sont reportés sur le Tableau 4.7.

**Tableau 4.7 Influence du nombre d'équivalents de TsCl sur la tosylation de la pâte kraft**

Nombre d'équivalents de TsCl	Conditions de réaction	Solvant	Base	Rendement massique (%)	DS
2	T.A. 1 nuit	H <sub>2</sub> O	NaOH	85,7	0,11
6	T.A. 1 nuit	H <sub>2</sub> O	NaOH	?	0,17

Comme pour la cellulose microcristalline, avec des conditions de réaction identiques, l'augmentation du nombre d'équivalents de chlorure de tosyle fait augmenter les DS. Par contre, pour un nombre d'équivalents de TsCl identique, les DS obtenus sur la pâte kraft sont plus faibles que ceux obtenus sur la cellulose, le greffage est donc moins important.

#### 4.2.2.2 Influence de la triéthylamine sur le DS

L'influence de la triéthylamine a également été testée sur la pâte. Pour cela deux réactions de 2 et 6 équivalents de chlorure de tosyle en présence de triéthylamine introduite dans les mêmes proportions, ont été réalisées. Les résultats sont reportés sur le Tableau 4.8.

**Tableau 4.8 Influence de la triéthylamine sur le DS**

Nombre d'équivalents de TsCl	Nombre d'équivalents de Et <sub>3</sub> N	Conditions de réaction	Solvant	Base	Rendement massique	DS
2	2	T.A, 1 nuit	H <sub>2</sub> O	NaOH	86,1 %	0,13
6	6	T.A, 1 nuit	H <sub>2</sub> O	NaOH	106,3 %	0,42

Les DS obtenus montrent que pour un temps et une température de réaction identique, le DS augmente lorsque le nombre d'équivalents de TsCl et de triéthylamine augmente.

Comme pour la cellulose, les DS obtenus en présence de triéthylamine sont supérieurs à ceux obtenus sans triéthylamine (Tableau 4.7).

En comparaison, pour un même nombre d'équivalents et en présence de triéthylamine, les DS obtenus sur la pâte restent nettement inférieurs à ceux obtenus sur la cellulose.



### 4.2.3 Caractérisation du matériel tosylé

Une analyse par spectroscopie infrarouge a été réalisée afin de vérifier la présence du groupement tosyle sur tous les échantillons de cellulose microcristalline et de pâte kraft modifiée. Pour cela, les spectres IR de la cellulose microcristalline et de la pâte kraft de référence ont été comparés aux spectres des produits obtenus.

Sur le spectre présenté à la Figure 4-8, comme pour les autres échantillons de cellulose microcristalline tosylée, nous pouvons observer que le spectre de la cellulose microcristalline tosylée possède des bandes intenses dans la région correspondant à la fréquence de vibration des OH (vers  $3500\text{ cm}^{-1}$ ). Ceci démontre que le greffage des groupements tosyles n'est pas très important. Toutefois, même si le greffage est faible, celui-ci est confirmé par la présence des bandes d'absorption caractéristiques des composés sulfonés (vers  $1300$  et  $1180\text{ cm}^{-1}$ ) traduisant la présence du groupement tosyle.

Dans le cas de la pâte kraft tosylée, présentée à la Figure 4-9, la bande d'absorption vers  $3500\text{ cm}^{-1}$  est intense comme dans le cas de la cellulose microcristalline ce qui démontre un greffage pas très important. De plus, comme pour la cellulose microcristalline tosylée, la présence des bandes d'absorption caractéristiques des composés sulfonés confirme le greffage.

Pour chaque réaction de tosylation, une analyse par XPS a été réalisée afin de pouvoir, en plus de calculer le DS, vérifier la présence du groupement tosyle sur les échantillons de cellulose microcristalline et de pâte kraft modifiée. Pour vérifier la présence du groupement tosyle, les spectres XPS de la cellulose microcristalline et de la pâte kraft de référence ont été comparés aux spectres des produits obtenus.

Comme le groupement tosyle est composé d'un atome de soufre et que celui-ci n'est pas présent sur la cellulose, l'apparition du pic du pourcentage atomique correspondant au soufre sur le spectre XPS confirme le greffage.

Comme sur tous les autres spectres XPS de cellulose tosylée, nous pouvons observer à la Figure 4-10 l'apparition du pic du pourcentage atomique correspondant au soufre, celui-

ci est également présent sur les spectres XPS de la pâte kraft tosylée (Figure 4-11), ceci confirme bien le greffage.

Nous noterons que le pourcentage atomique du soufre de la cellulose tosylée est nettement supérieur à celui de la pâte kraft tosylée. Ceci confirme que la tosylation sur la pâte se fait moins bien que sur la cellulose microcristalline.

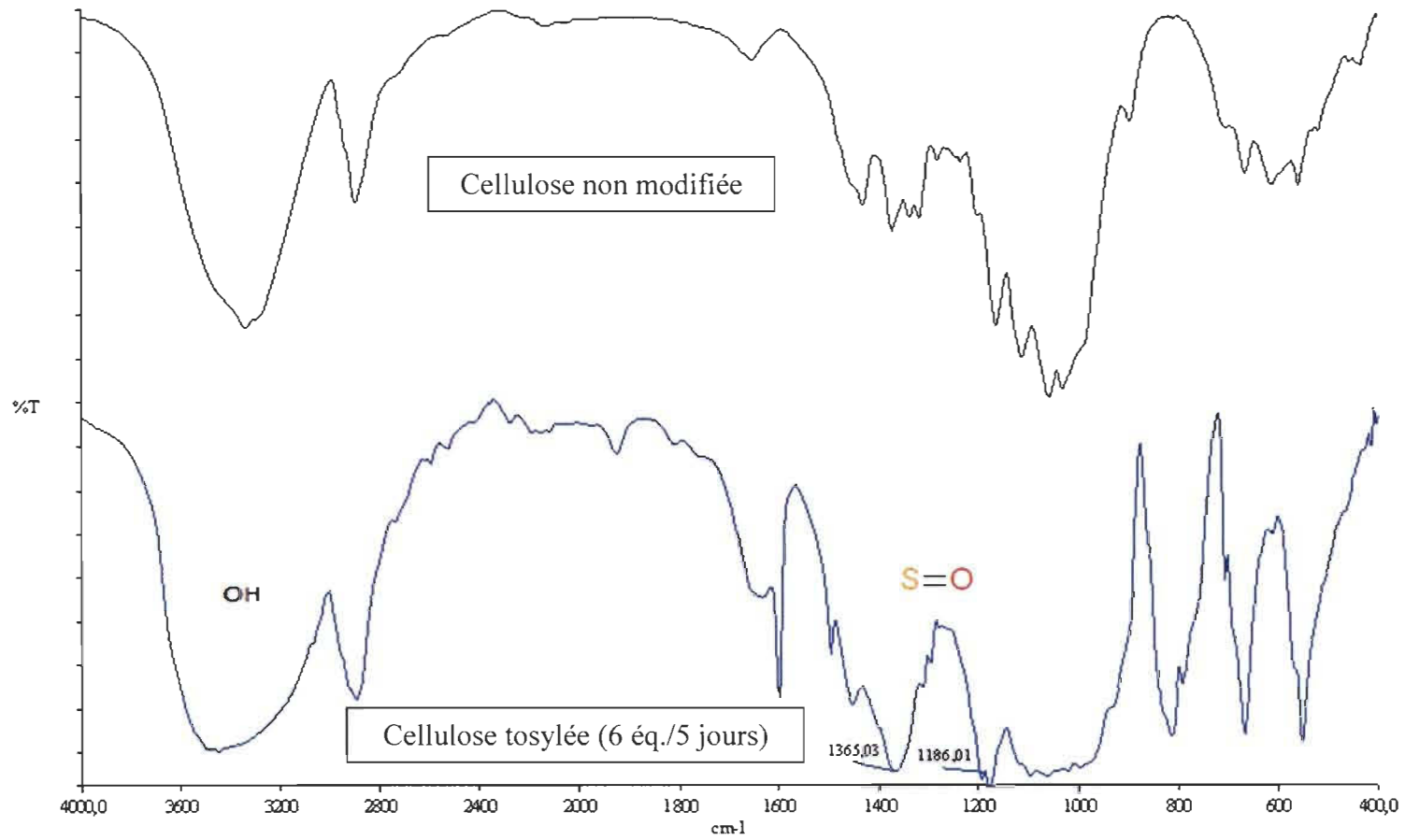
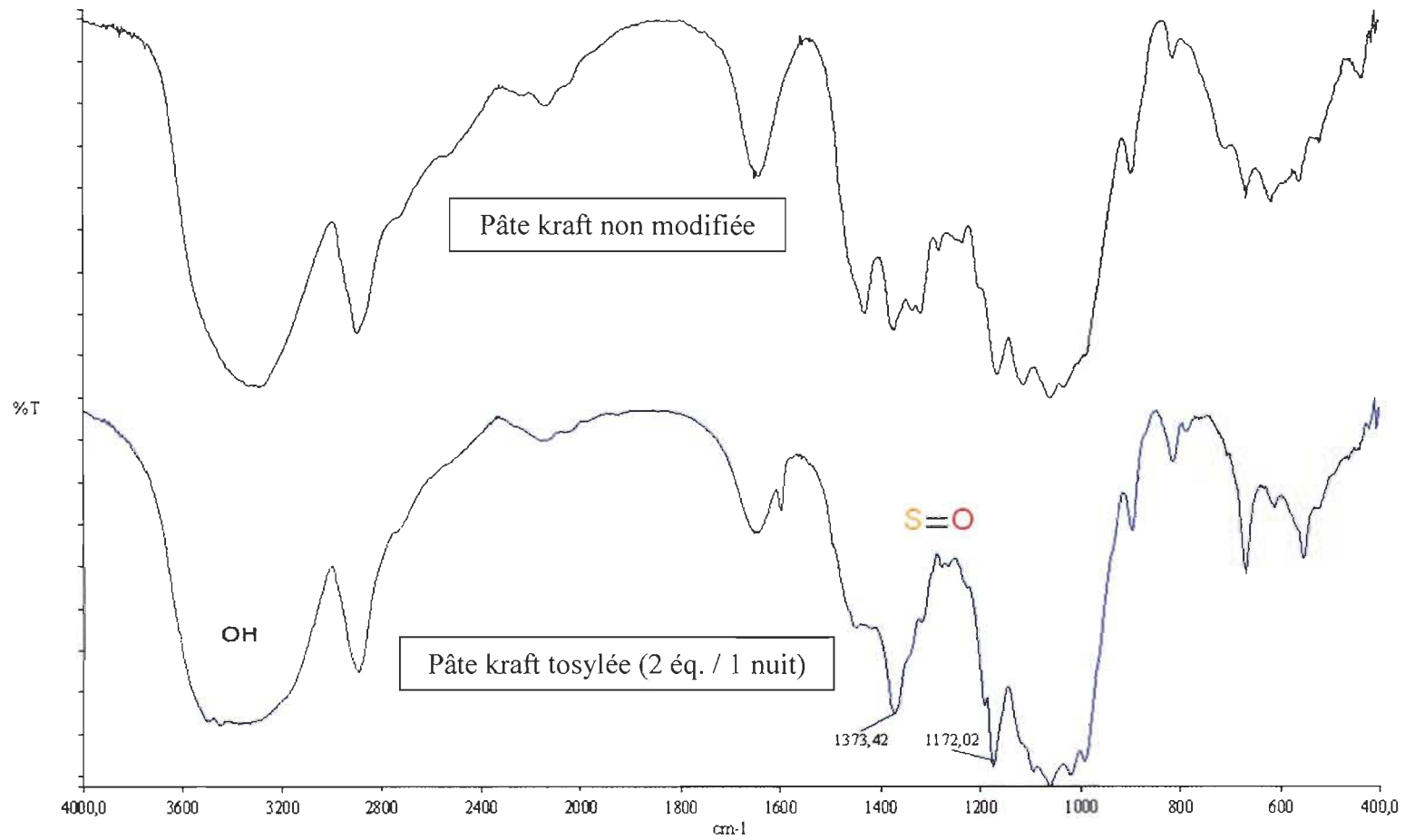
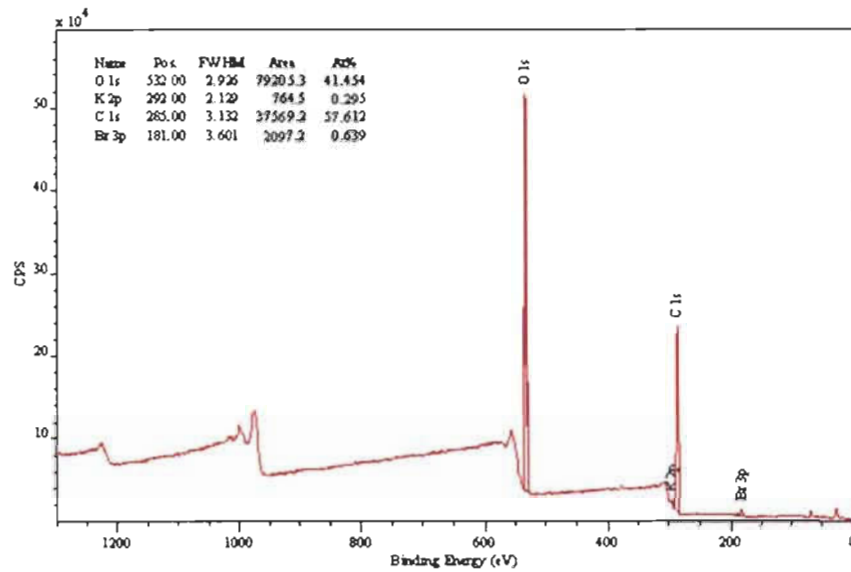


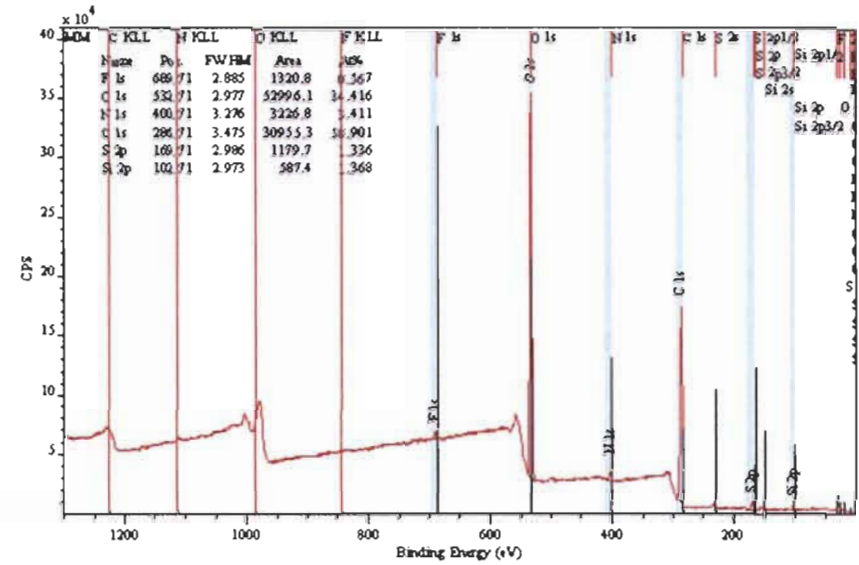
Figure 4-8 Spectre IR de la cellulose microcristalline tosylée



**Figure 4-9** Exemple d'un spectre IR de pâte kraft tosylée

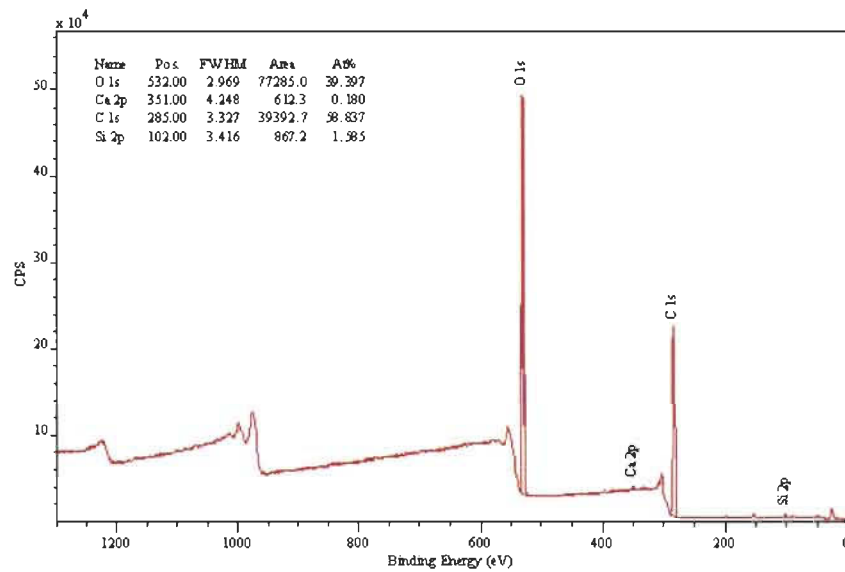


Cellulose non modifiée

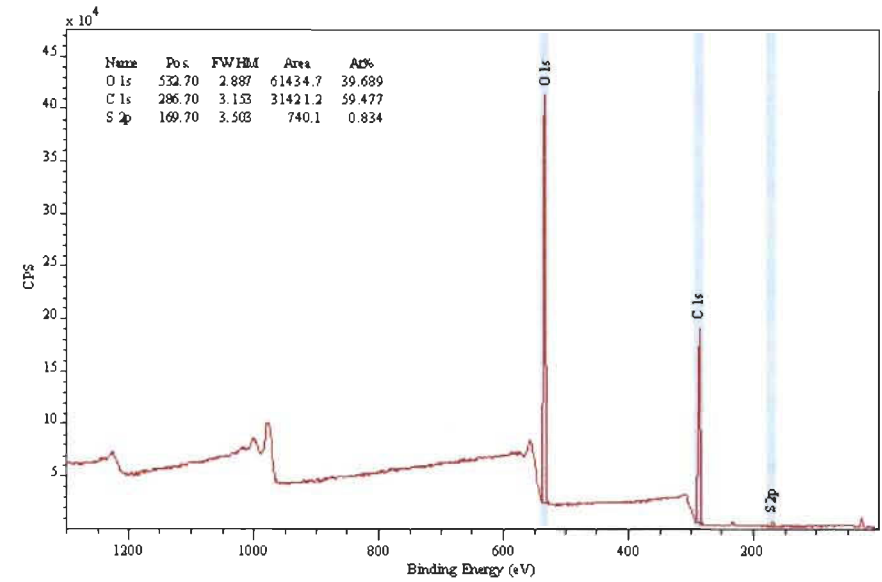


Cellulose tosylée

Figure 4-10 Spectre XPS de la cellulose tosylée



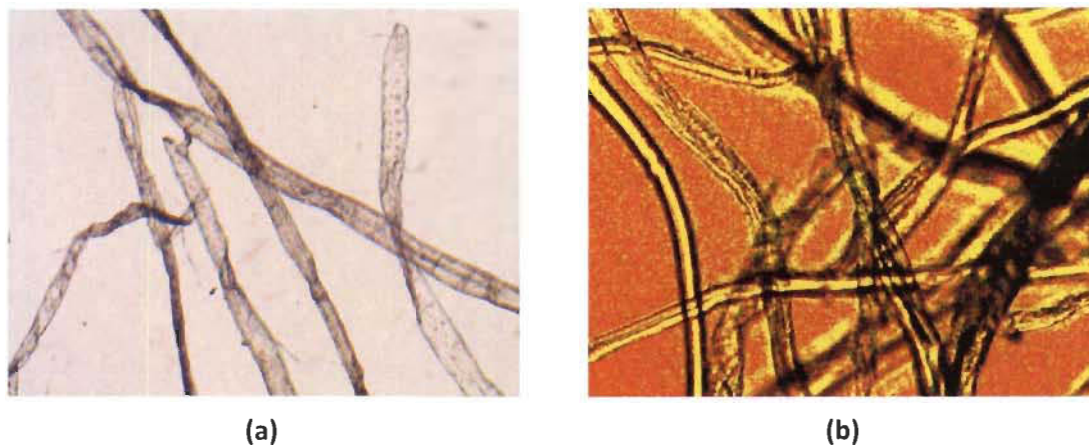
Pâte kraft non modifiée



Pâte kraft tosylée

Figure 4-11 Spectre XPS de la pâte kraft tosylée

Comme la pâte obtenue après tosylation en présence de triéthylamine avait un aspect friable, une analyse au microscope a été réalisée pour vérifier si la fibre n'était pas dégradée. Pour cela une comparaison entre les fibres de la pâte kraft non modifiée et la pâte kraft tosylée a été faite (Figure 4-12).



**Figure 4-12** Image au microscope optique (x10) de la pâte kraft (a) non modifiée et (b) tosylée

A partir des deux photographies nous pouvons voir que la longueur des fibres ne semble pas avoir été affectée lors de la réaction. La tosylation ne semble pas dégrader les fibres. Le changement de texture (détectable au toucher) de la fibre est donc certainement due aux groupements tosyles qui en se greffant destructurent la fibre et modifient son aspect.

Comme le groupement tosyle est composé d'un cycle aromatique. Une analyse au microscope à fluorescence a été faite afin de pouvoir vérifier le greffage. Une comparaison entre les fibres de la pâte kraft non modifiée et la pâte kraft tosylée vues au microscope à fluorescence a été faite (Figure 4-13).



**Figure 4-13** Image au microscope à fluorescence (x20) de la pâte kraft (a) non modifiée et (b) tosylée

A partir des photographies obtenues, nous pouvons voir que pour la pâte kraft non modifiée, une fluorescence est présente initialement. Celle-ci est due aux lignines restantes dans la pâte. La fibre tosylée quant à elle est entièrement fluorescente ce qui confirme la présence des groupements tosyles sur la fibre.

### **4.3 Réaction d'azidation du matériel cellulosique tosylé**

La cellulose microcristalline tosylée (ou la pâte kraft) est broyée puis mise à réagir avec une solution d'azoture de sodium et d'eau, sous agitation, à reflux, à 85°C. La cellulose modifiée est ensuite récupérée par filtration, lavée avec de l'eau chaude suivit d'éthanol chaud et mise à l'étuve sous pression, à 50°C, pendant une nuit.

#### **4.3.1 Azidation de la cellulose microcristalline**

L'influence du nombre d'équivalents de chlorure de tosyle sur l'azidation et sur le degré de substitution (DS) a été étudiée (le nombre d'équivalent de l'azoture de sodium étant inchangé). Pour cela, nous avons choisi les celluloses tosylées sans triéthylamine avec 2 et 6 équivalents par unité glucidique. Les résultats sont reportés sur le Tableau 4.9.



**Tableau 4.9 Influence du nombre d'équivalents de TsCl sans triéthylamine sur l'azidation de la cellulose**

Nombre d'équivalents de TsCl	Nombre d'équivalents de NaN <sub>3</sub>	Conditions de réaction	Solvant	Rendement massique (%)	DS N <sub>3</sub>	DS Ts
2	5	À reflux 85°C, 1 nuit	H <sub>2</sub> O	83,0	0,04	0,16
6	5	À reflux 85°C, 1 nuit	H <sub>2</sub> O	95,5	0,12	0,12

Nous avons vu plus haut que plus le nombre d'équivalents de TsCl augmentait plus le DS des groupements tosyloxy augmentait. Comme attendu nous pouvons voir que pour des conditions de réactions identiques, le DS de groupements azide augmente lorsque la quantité de TsCl augmente. En effet, plus il y a de groupements tosyloxy greffés, plus l'azidation se fera facilement et donc plus le DS des groupements azides va augmenter.

Toutefois, les DS obtenus des groupements azides sont très faibles et une grande quantité des groupements tosyloxy n'a pas réagi. L'azidation en milieux aqueux ne se fait donc pas très bien

#### 4.3.2 Azidation de la pâte kraft

L'azidation de la pâte kraft a été faite avec de la pâte tosylée avec 6 équivalents sans triéthylamine car c'est pour 6 équivalents que le DS des azides était le plus important pour la cellulose. Les résultats sont présentés dans le Tableau 4.10.

**Tableau 4.10 Azidation de la pâte tosylée à 6éq sans triéthylamine en milieu aqueux**

Nombre d'équivalents de TsCl	Nombre d'équivalents de NaN <sub>3</sub>	Conditions de réaction	Solvant	DS N <sub>3</sub>	DS Ts
6	10	A reflux 85°C, 1 nuit	H <sub>2</sub> O	0,04	0,17

A partir du tableau nous pouvons voir que le DS des azides est vraiment très faible. Par contre le DS des groupements tosyles est assez élevé donc peu d'entre eux ont réagi. Vu la faible valeur de DS des azides, nous ne pouvons pas considérer qu'il y a eu un éventuel greffage. L'azidation en milieu aqueux est donc limitée.

Pour comparer, une autre réaction réalisée dans les mêmes conditions que la précédente, mais en présence de DMF a été réalisée (Tableau 4.11).

**Tableau 4.11 Azidation de la pâte tosylée à 6 équivalents sans triéthylamine en milieu organique**

Nombre d'équivalents de TsCl	Nombre d'équivalents de NaN <sub>3</sub>	Conditions de réaction	Solvant	DS N <sub>3</sub>	DS Ts
6	10	À reflux 85°C, 1 nuit	DMF	0,8	0,9

En présence de DMF, le DS des groupements azides est beaucoup plus élevé que celui obtenue en milieu aqueux mais il reste toutefois encore beaucoup de groupements tosyles greffés sur la pâte. L'azidation en milieu organique est donc privilégié pour l'instant.

Un essai d'azidation de pâte tosylée à 6 équivalents en présence de triéthylamine, dans le DMF, a également été réalisé pour vérifier si la présence de triéthylamine avait un impact sur l'azidation (Tableau 4.12).

**Tableau 4.12 Réaction d'azidation sur la pâte kraft**

Nombre d'équivalents de TsCl	Nombre d'équivalents de NaN <sub>3</sub>	Conditions de réaction	Solvant	Rendement massique (%)	DS
6	10	À reflux 85°C, 1 nuit	DMF	47	En cours

L'analyse de cette réaction est encore en cours toutefois, une coloration de la pâte en marron a été observée. Cette coloration peut être expliquée par une réaction secondaire qui a lieu lors de l'azidation et qui formerait un composé fortement conjugué [35].

### 4.3.3 Caractérisation des matériaux azidés

Une analyse par spectroscopie infrarouge a été réalisée afin de vérifier la présence du groupement azide sur tous les échantillons de cellulose microcristalline et de pâte kraft modifiée. Pour cela, les spectres IR de la cellulose microcristalline et de la pâte kraft de référence ont été comparés aux spectres des produits obtenus.

Sur le spectre présenté à la Figure 4-14, comme pour les autres échantillons de cellulose microcristalline azidée, nous pouvons observer que le spectre de la cellulose microcristalline azidée possède des bandes intenses dans la région correspondant à la fréquence de vibration des OH (vers 3500 cm<sup>-1</sup>). Ceci démontre que le greffage des groupements tosyles n'est pas très important. Toutefois, même si le greffage est faible, celui-ci est confirmé par la présence des bandes d'absorption caractéristiques des composés azotés insaturés (vers 2100 cm<sup>-1</sup>) traduisant la présence des groupements azides.

Toutefois, les bandes d'absorption caractéristiques des composés sulfonés (vers 1300 et 1180 cm<sup>-1</sup>) traduisant la présence du groupement tosyle, sont également présentes. La présence de ces bandes confirme que l'azidation n'est pas totale et que de nombreux groupements tosyles n'ont pas réagi.

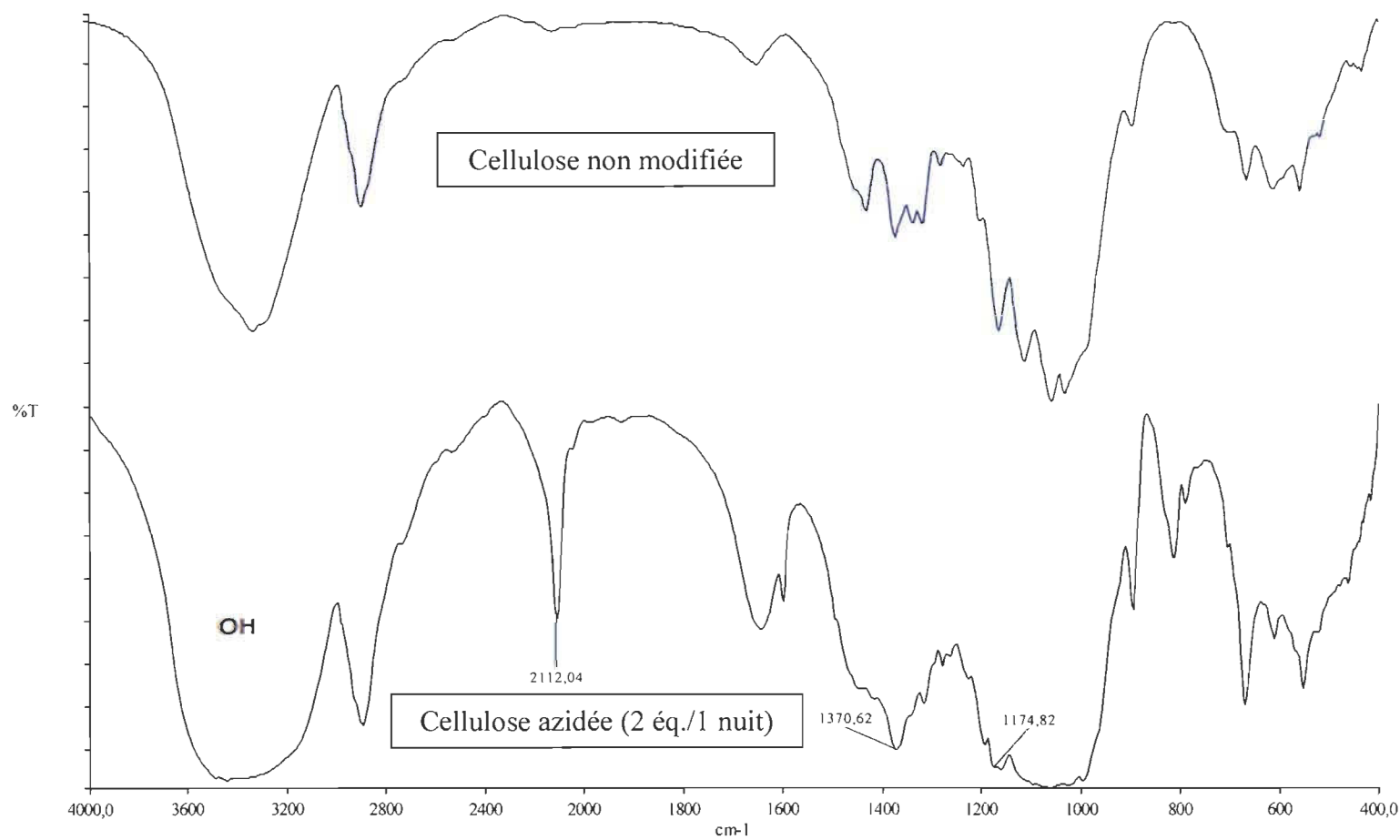
Dans le cas de la pâte kraft azidée, présentée à la Figure 4-15, la bande d'absorption vers 3500 cm<sup>-1</sup> est intense comme dans le cas de la cellulose microcristalline ce qui prouve

un greffage pas très important. Toutefois, celui-ci est confirmé par la présence des bandes d'absorption caractéristiques des composés azotés insaturés (vers  $2100\text{ cm}^{-1}$ ) traduisant la présence du groupement azide. De plus, comme pour la cellulose microcristalline azydée, la présence des bandes d'absorption caractéristiques des composés soufrés confirme que le greffage n'est pas total.

Pour chaque réaction d'azidation, une analyse par XPS a été réalisée afin de pouvoir, en plus de calculer le DS, vérifier la présence du groupement azide sur les échantillons de cellulose microcristalline et de pâte kraft modifiée. Pour vérifier la présence du groupement azide, les spectres XPS de la cellulose microcristalline et de la pâte kraft de référence ont été comparés aux spectres des produits obtenus.

Comme le groupement azide est composé uniquement d'atomes d'azote et qu'aucun atome d'azote n'est présent sur la cellulose, l'apparition du pic du pourcentage atomique correspondant à l'atome d'azote sur le spectre XPS confirme le greffage.

Comme sur tous les autres spectres XPS de cellulose azidée, nous pouvons observer en Figure 4-16, l'apparition du pic du pourcentage atomique correspondant à l'azote.



**Figure 4-14** Spectre IR de la cellulose microcristalline azidée

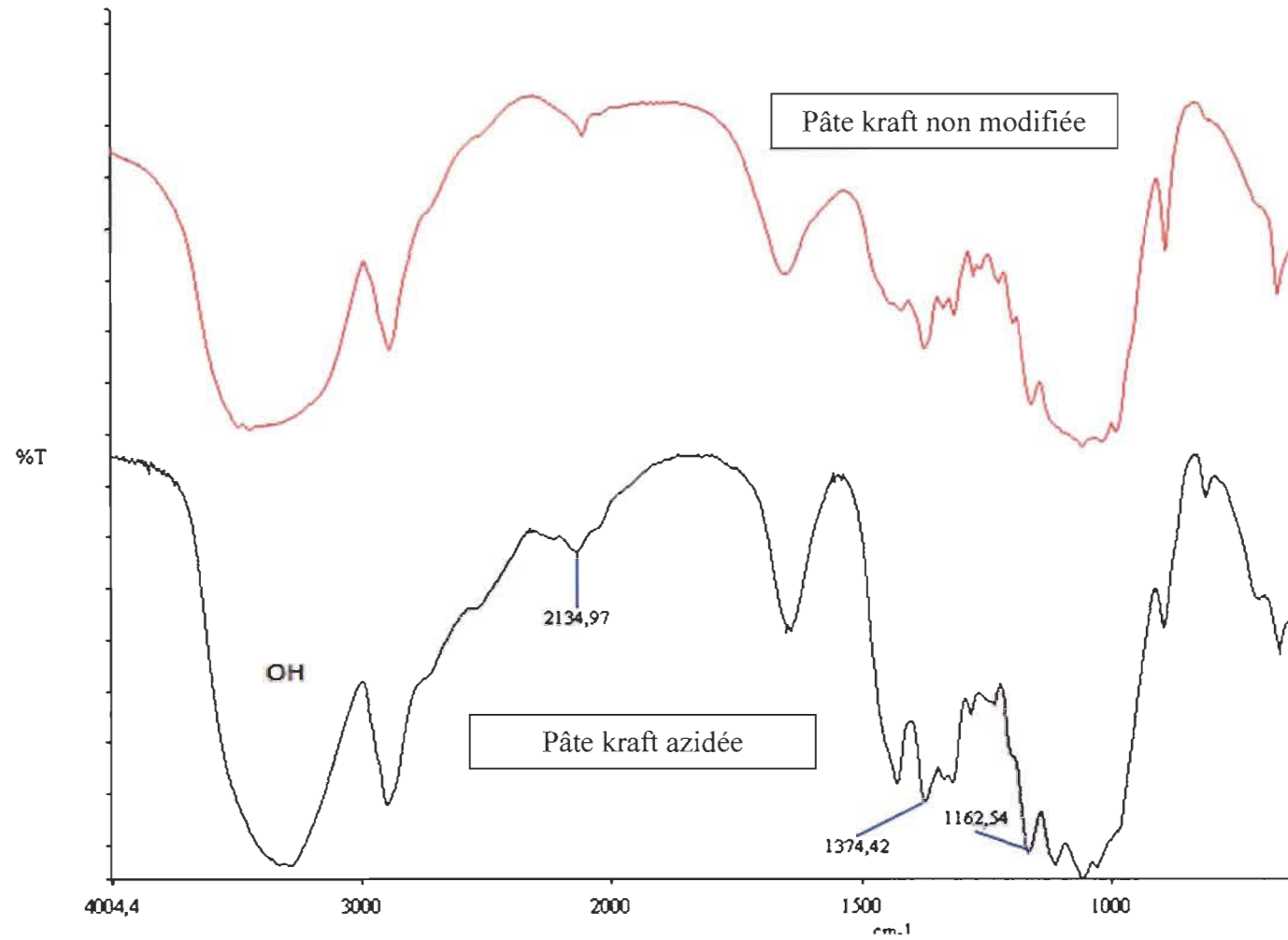
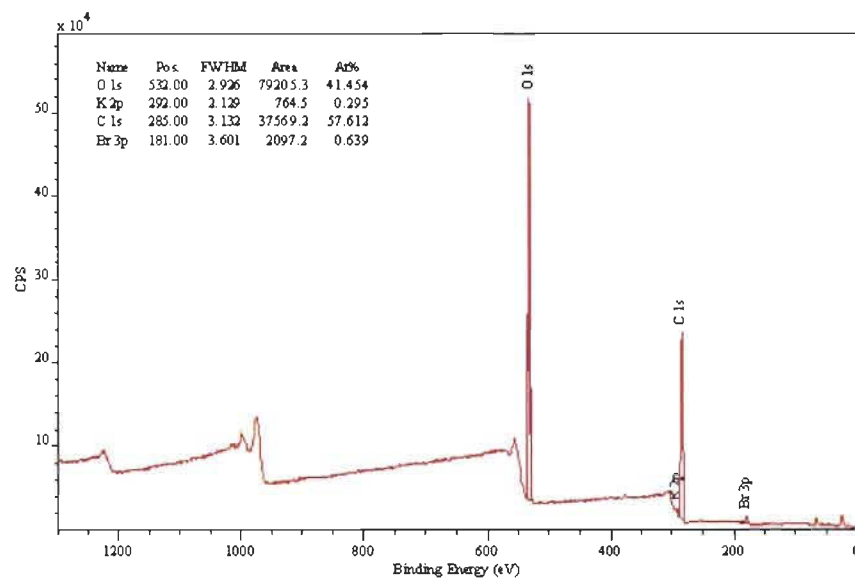
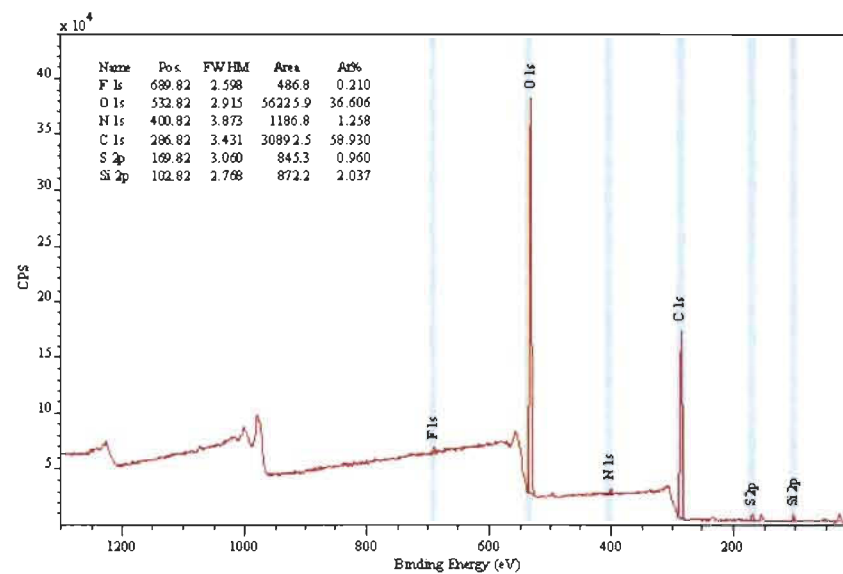


Figure 4-15 Spectre IR de la pâte kraft azidée



Cellulose non modifiée

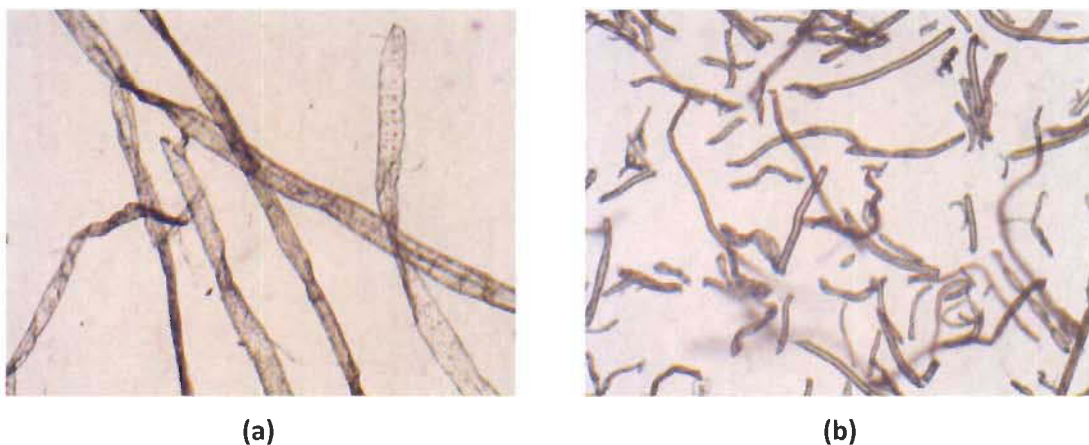


Cellulose azidée

Figure 4-16 Spectre XPS de la cellulose microcristalline azidée

Comme après l'azidation, la pâte tosylée à 6 équivalents en présence de triéthylamine est devenue brune, une analyse au microscope optique a été réalisée afin d'essayer de localiser la zone, de la fibre, colorée. Un premier grossissement a permis d'analyser l'apparence des fibres (Figure 4-17).

D'après les microscopies les fibres azidées sont beaucoup plus petites que les fibres non modifiées, l'azidation a donc dégradé les fibres. Un grossissement plus élevé (Figure 4-18) a permis d'analyser les fibres plus en détails.



**Figure 4-17** Image au microscope optique (x10) de la pâte kraft (a) non modifiée et (b) azidée



**Figure 4-18** Image au microscope optique (x20) de la pâte kraft (a) non modifiée et (b) azidée

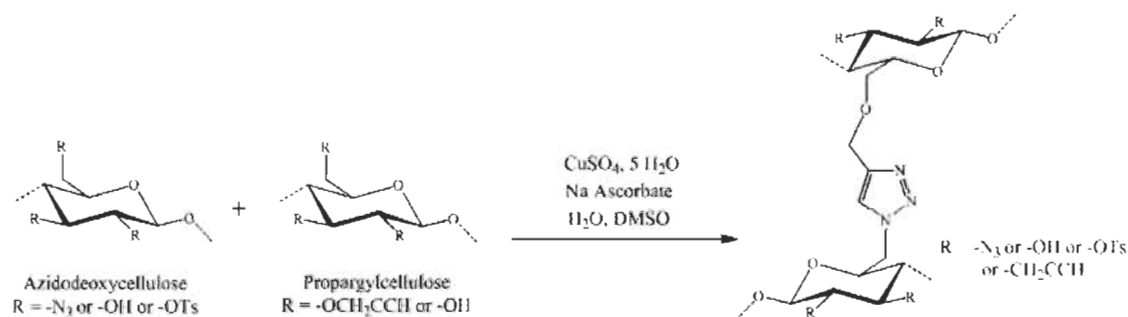
Nous pouvons observer que pour la pâte kraft non modifiée, les ponctuations sont bien visibles contrairement à la pâte kraft azidée où les ponctuations ne sont plus visibles. Les



fibres azidées ont une apparence racornies et fripées. De plus, nous pouvons voir que la coloration brune semble être située plus en surface de la fibre qu'à l'intérieur. Comme le peu de lignine qui reste est distribué sur l'ensemble de la fibre et non qu'en surface, nous pouvons dire que la coloration provient des modifications réalisées sur la surface de la fibre et non d'interactions avec la lignine.

#### 4.4 Réticulation du matériel cellulosique par CuAAC

Dans la littérature, il est décrit qu'au cours de la réaction de CuAAC, la cellulose azidée et la cellulose propargylée sont mises à réagir ensemble en présence d'une solution aqueuse de  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  et d'une solution d'ascorbate de sodium (Figure 4-19) [36], [37]. Nous noterons que pour faciliter la réaction, du DMSO peut être ajouté au milieu réactionnel [38].



**Figure 4-19 Réticulation directe des fibres par la CuAAC**

La cellulose microcristalline propargylée et la cellulose microcristalline azidée sont broyées et diluées dans de l'eau distillée, puis mises à réagir avec une solution de  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  et une solution d'ascorbate de sodium, sous agitation, à température ambiante. La cellulose modifiée est ensuite récupérée par filtration, lavée avec de l'eau chaude suivit d'éthanol chaud et mise à l'étuve sous pression, à  $50^\circ\text{C}$ , pendant une nuit.

##### 4.4.1 Réticulation de la cellulose microcristalline

Une seule réaction de click sur la cellulose microcristalline a pu être faite. Pour l'optimiser, la cellulose propargylée choisie avait un DS proche de celui de la cellulose azidée (Tableau 4.13).

**Tableau 4.13 Réaction de réticulation de la cellulose microcristalline par la CuAAc**

Nombre d'équivalents de TsCl	Nombre d'équivalents de bromure	Conditions de réaction	Solvant	Rendement massique (%)
2	2,5	T.A. 7 jours	H <sub>2</sub> O	87

Le DS de la réticulation ne peut pas être déterminée à partir des spectres XPS mais que par l'analyse de photographies prises au microscope électronique à balayage. Par manque de temps les analyses au microscope à balayage n'ont pas pu être réalisées.

#### 4.4.2 Caractérisation de la cellulose réticulée

Nous pouvons observer, sur le spectre infrarouge présenté à la Figure 4-20, la présence des bandes d'absorption correspondant aux groupements tosyloxy (vers 1300 et 1180  $\text{cm}^{-1}$ ) qui prouvent la présence des groupements tosyloxy. Il y a également la présence de la bande d'absorption vers 2116  $\text{cm}^{-1}$  qui peut aussi bien correspondre aux groupements propargyles qu'aux groupements azides, celle-ci démontre que la réticulation ne semble pas totale.

Pour la réaction de click, une analyse par XPS a été réalisée (Figure 4-21). Le pic correspondant au pourcentage atomique du soufre est encore présent prouvant la présence des groupements tosyloxy. Par contre il y a également le pic correspondant au pourcentage atomique de l'azote qui est présent mais celui-ci peut correspondre autant au produit réticulé qu'aux groupements azidés restants. Aucune déduction sur l'importance de la réticulation ne peut être faite.

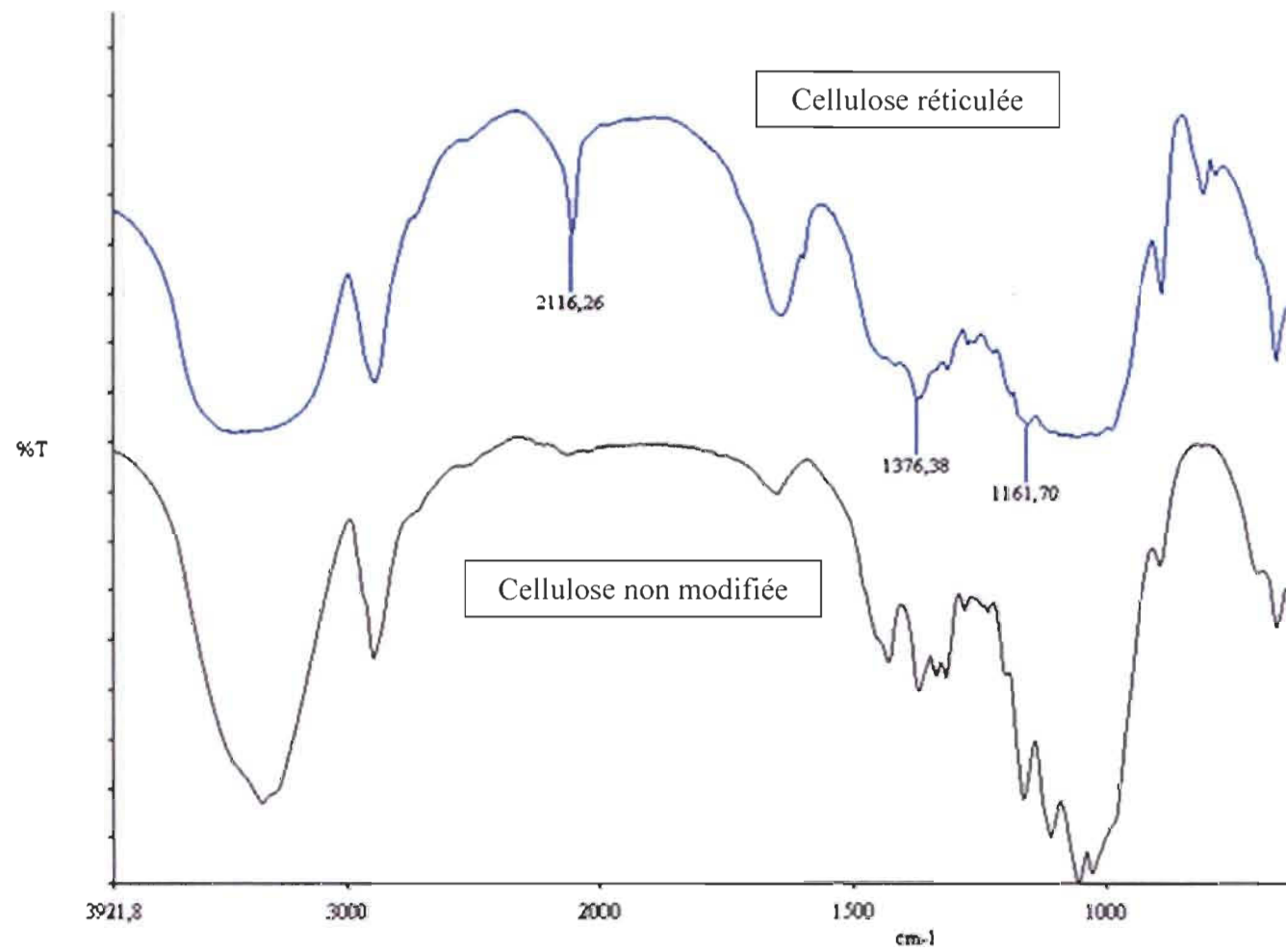
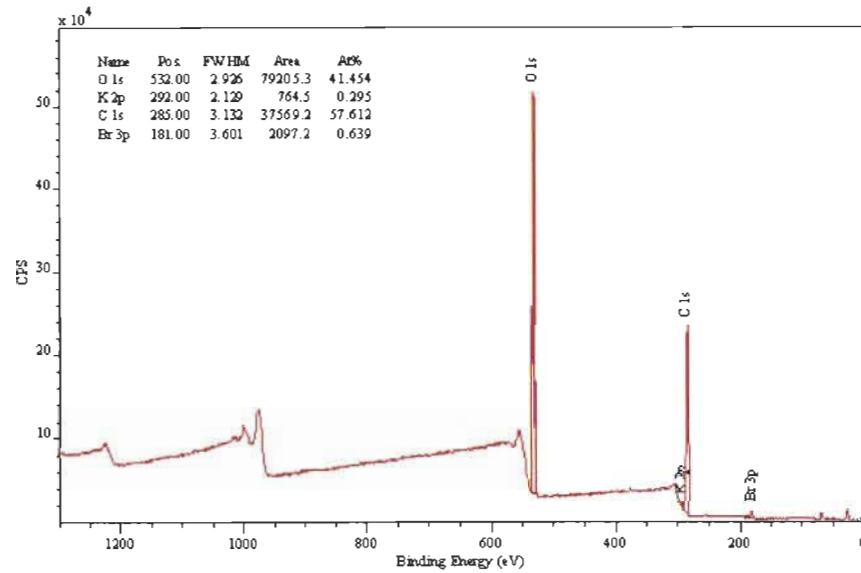
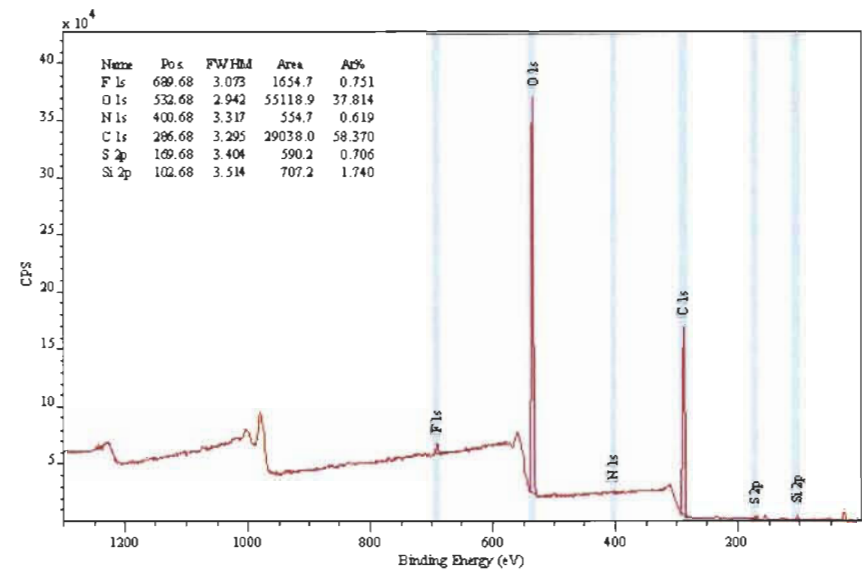


Figure 4-20 Spectre IR de la cellulose microcristalline réticulée



Cellulose non modifiée



Cellulose réticulée

Figure 4-21 Spectres XPS de cellulose microcristalline réticulée

## Chapitre 5 - Caractérisation des propriétés des fibres modifiées

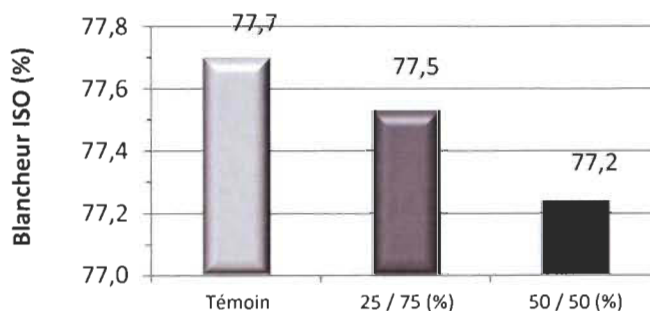
Comme aucun essai de réticulation des fibres lignocellulosiques par la CuAAC sur le papier n'a été fait jusqu'à ce jour, l'étude de l'effet de la pâte kraft modifiée par la CuAAC et les réactions intermédiaires, sur le papier paraissait donc être une voie intéressante à explorer. Différents tests papetiers ont été ainsi réalisés sur les feuilles propargylées, tosylées et azidées, selon les méthodes décrites au Chapitre 3.

### 5.1 Feuilles contenant des fibres propargylées

Trois lots de sept (7) feuilles ont été réalisés : les témoins, les feuilles avec 25% de pâte propargylée et les feuilles avec 50% de pâte propargylée. La pâte kraft utilisée a été propargylée avec 10 équivalents de bromure de propargyle.

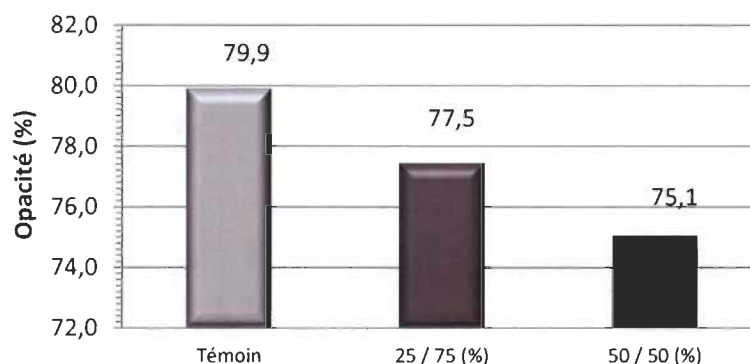
#### 5.1.1 Propriétés optiques

Les lectures de la blancheur ISO ont été faites après la nuit de séchage. Selon les résultats, présentés sur la Figure 5-1, une légère diminution de la blancheur ISO est observée plus la proportion de pâte propargylée au sein de la feuille augmente. Cependant, cette diminution n'est pas significative. On peut donc conclure que la propargylation n'a pas d'effet sur la blancheur de la pâte.



**Figure 5-1** Variation de la blancheur selon le pourcentage de pâte propargylée

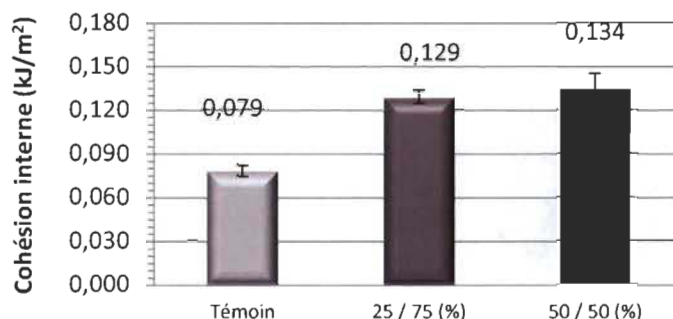
A partir des résultats présentés sur la Figure 5-2, l'opacité semble évoluer de la même manière que la blancheur. Une diminution de l'opacité est observée plus la proportion de pâte propargylée au sein de la feuille augmente. Généralement, une diminution d'opacité peut être associée à une diminution des particules fines (ou fibres courtes) dans la pâte. Une analyse de la distribution de la longueur des fibres avant et après propargylation aurait permis de confirmer cette hypothèse.



**Figure 5-2** Variation de l'opacité selon le pourcentage de pâte propargylée

### 5.1.2 Propriétés physiques

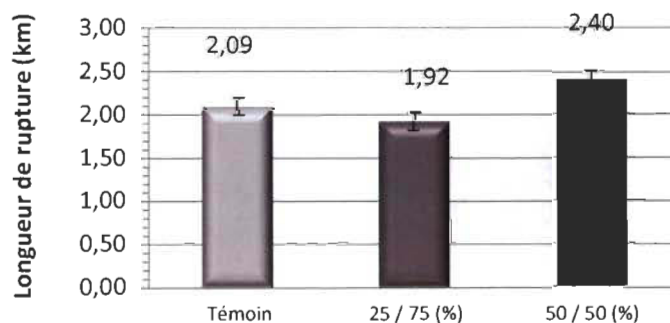
L'analyse des propriétés physiques des feuilles par le Scott-bond a été réalisée afin de déterminer si la propargylation de la pâte avait un effet sur la force de cohésion interne de la feuille. Une moyenne des valeurs de la force de délamination obtenues pour chaque série a été faite afin de pouvoir calculer la force de cohésion interne. D'après la Figure 5-3, nous pouvons remarquer que l'ajout de pâte propargylée à la feuille entraîne une forte augmentation de la force de cohésion interne et que celle-ci est proportionnelle à la quantité de pâte propargylée présente au sein de la feuille.



**Figure 5-3** Variation de la cohésion interne selon le pourcentage de pâte propargylée

Le greffage des groupements propargyles sur la fibre a entraîné une diminution du nombre de liaisons hydrogènes et donc une déstructuration de la fibre. Or une augmentation de la cohésion interne et donc de la résistance du papier à la délamination traduit la formation de nouvelles liaisons plus résistantes que les liaisons hydrogènes. Seulement, aucune réaction chimique classique mettant en jeu l'alcyne du groupement propargyle ne peut expliquer la formation de nouvelles liaisons. Cette augmentation ne peut donc être expliquée que par un phénomène physique tel que la compaction accrue des fibres propargylées.

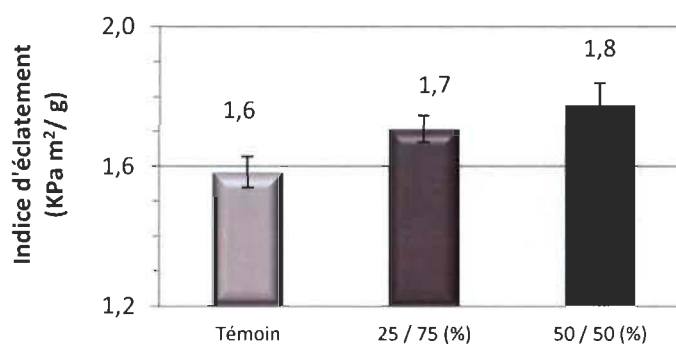
Le test de rupture a été réalisé afin de déterminer si la propargylation de la pâte avait un effet sur la résistance à la traction de la feuille. Une moyenne des valeurs de la résistance à la traction obtenues pour chaque série a été faite afin de pouvoir calculer la longueur de rupture. Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure 5-4.



**Figure 5-4** Variation de la longueur de rupture selon le pourcentage de pâte propargylée

Une légère augmentation de la longueur de rupture est observée lorsque le pourcentage de pâte propargylée au sein de la feuille augmente. Cette augmentation est certainement due au même phénomène de compaction responsable de l'augmentation de la cohésion interne.

Le test de résistance à l'éclatement a été réalisé afin de déterminer si la propargylation de la pâte faisait varier l'indice d'éclatement de la feuille. Une moyenne des 10 valeurs de la résistance à l'éclatement obtenues pour chaque série a été faite afin de pouvoir calculer leur indice d'éclatement (le grammage de chaque feuille étant de  $60 \text{ g/m}^2$ ). Les résultats sont présentés sur la Figure 5-5.



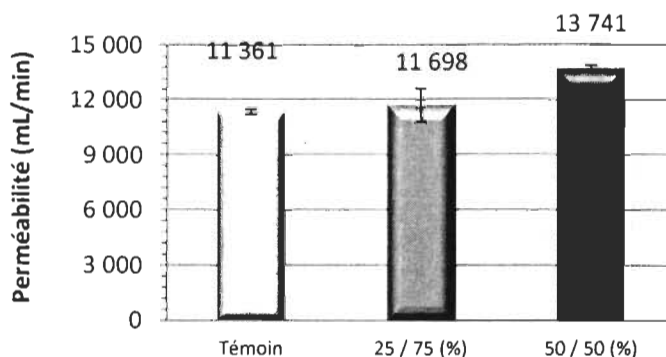
**Figure 5-5** Variation de l'indice d'éclatement selon le pourcentage de pâte propargylée

Comme attendu, les résultats obtenus pour ce test évoluent de la même manière que pour le test de cohésion interne et de rupture : l'indice d'éclatement augmente lorsque le pourcentage de pâte propargylée augmente.

La modification chimique de la pâte par propargylation a entraîné une augmentation des propriétés de résistance du papier. Comme aucune réaction chimique ne peut expliquer ce phénomène seule une explication physique (compaction des fibres) peut être envisagée. Une étude de la structure des feuilles par microscopie électronique pourrait donner plus d'explications.



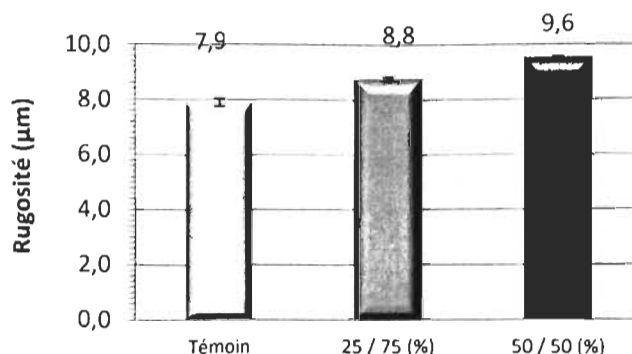
Une moyenne des 5 valeurs de la perméabilité à l'air obtenues pour chaque série a été faite. Les résultats sont présentés sur la Figure 5-6. Le graphique met bien en évidence que la propargylation de la pâte augmente la perméabilité à l'air de la feuille. De plus cette augmentation est proportionnelle au pourcentage de pâte propargylée présent au sein de la feuille.



**Figure 5-6** Variation de la perméabilité à l'air selon le pourcentage de pâte propargylée

Comme la propargylation entraîne une diminution du nombre de liaisons hydrogènes responsables de la structure de la fibre et que celles-ci ne sont pas remplacées, la structure de la fibre est moins rigide et l'espace inter-fibres plus important. L'augmentation du volume des vides au sein de la feuille est responsable de l'augmentation de la porosité observée. L'augmentation de la perméabilité est consistante avec la diminution de l'opacité observée à la Figure 5-2.

Comme pour le test de perméabilité à l'air, une moyenne des 5 valeurs de la rugosité obtenues pour chaque série a été faite. Les résultats sont présentés sur la figure 5.7. Le graphique met bien en évidence, que la propargylation de la pâte augmente fortement la rugosité de la feuille et que cette augmentation est proportionnelle au pourcentage de pâte propargylée présent au sein de la feuille.



**Figure 5-7 Variation de la rugosité selon le pourcentage de pâte propargylée**

La propargylation de la pâte augmente le volume des vides présents au sein de la feuille aussi bien en profondeur qu'en surface. Comme la mesure de la rugosité correspond à la profondeur moyenne des creux présents en surface, il est logique que la rugosité évolue de la même manière que la porosité.

### 5.1.3 Applications

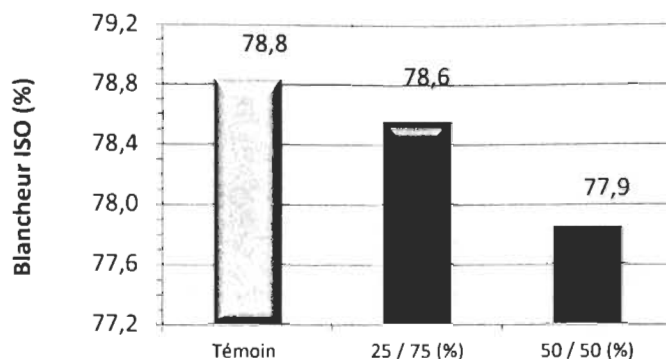
Comme le papier propargylé présente une bonne résistance et une bonne porosité celui-ci peut être utilisé comme matériel résistant à la délamination.

## 5.2 Feuilles contenant des fibres tosylées

Trois lots de sept (7) feuilles ont été réalisés : les témoins, les feuilles avec 25% de pâte tosylée et les feuilles avec 50% de pâte tosylée. La pâte kraft utilisée a été tosylée avec 6 équivalents de chlorure de tosyle en présence de triéthylamine.

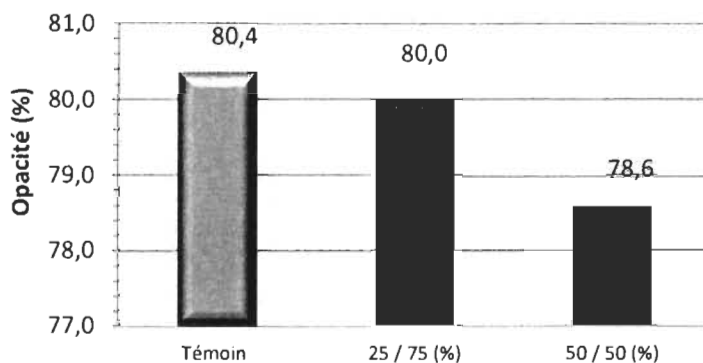
### 5.2.1 Propriétés optiques

Les lectures de la blancheur ISO ont été faites après la nuit de séchage. Selon les résultats, présentés sur la Figure 5-8, une légère diminution de la blancheur ISO est observée plus la proportion de pâte tosylée au sein de la feuille augmente pour le mélange 50/50 (%). Par contre, cette diminution est peu significative.



**Figure 5-8** Variation de la blancheur selon le pourcentage de pâte tosylée

A partir des résultats présentés sur la Figure 5-9, l'opacité semble évoluer de la même manière que la blancheur. Une légère diminution, pas vraiment significative, de l'opacité est observée plus la proportion de pâte tosylée au sein de la feuille augmente.



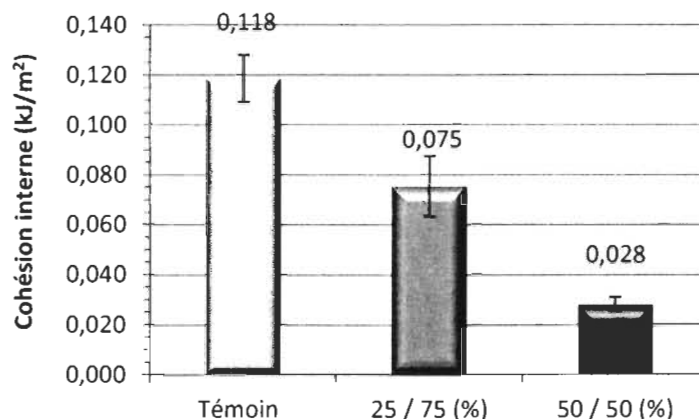
**Figure 5-9** Variation de l'opacité selon le pourcentage de pâte tosylée

La modification chimique de la pâte par tosylation a entraîné une légère diminution des propriétés optiques du papier (seulement pour le mélange 50/50 pour la blancheur). Celle-ci peut s'expliquer par la présence du cycle aromatique sur le groupement tosyloxy. Celui-ci, connue pour être un chromophore est responsable de la diminution de la blancheur du papier et donc de l'opacité.

### 5.2.2 Propriétés physiques

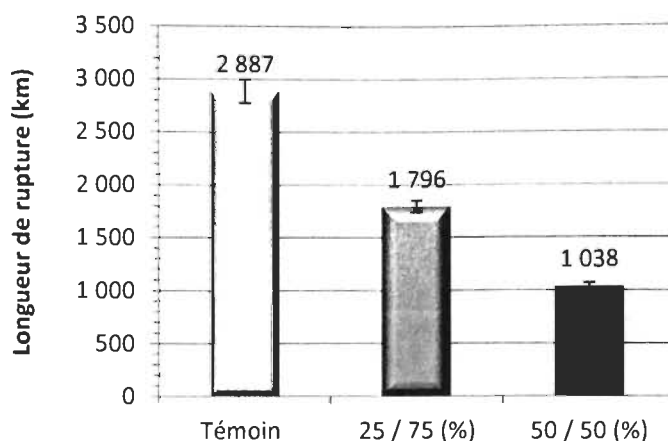
L'analyse des propriétés physiques des feuilles par le Scott-bond a été réalisée afin de déterminer si la tosylation de la pâte avait un effet sur la force de cohésion interne de la feuille. Une moyenne des valeurs de la force de délamination obtenues pour chaque série a été faite afin de pouvoir calculer la force de cohésion interne.

D'après la Figure 5-10, nous pouvons remarquer que l'ajout de pâte tosylée à la feuille entraîne une forte diminution de la force de cohésion interne et que celle-ci est proportionnelle à la quantité de pâte tosylée présente au sein de la feuille. Cette diminution est due au fait que les groupements tosyles remplacent les groupements hydroxyles sur la cellulose. En effet, ceux-ci responsables des liaisons hydrogènes au sein de la fibre permettent de maintenir sa structure et donc de donner une certaine cohésion à la feuille. Comme les groupements tosyles n'ont aucune affinité les uns avec les autres, aucune autre liaison ne vient remplacer les liaisons hydrogènes entraînant ainsi une diminution de la cohésion interne.



**Figure 5-10** Variation de la force de cohésion interne selon le pourcentage de pâte tosylée

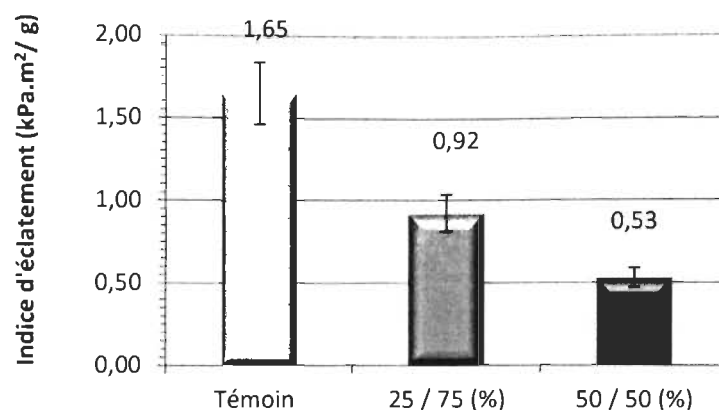
Le test de rupture a été réalisé afin de déterminer si la tosylation de la pâte avait un effet sur la résistance à la traction de la feuille. Une moyenne des valeurs de la résistance à la traction obtenues pour chaque série a été faite afin de pouvoir calculer la longueur de rupture. Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure 5-11 :



**Figure 5-11 Variation de la longueur de rupture selon le pourcentage de pâte tosylée**

Nous pouvons remarquer que l'ajout de pâte tosylée à la feuille entraîne une forte diminution de la longueur de rupture et donc de la résistance à la traction. Ces résultats sont en accord avec les résultats obtenus pour le test de cohésion interne car plus la quantité de pâte tosylée au sein de la feuille augmente plus la résistance à la rupture diminue, la diminution s'expliquant de la même manière.

Le test de résistance à l'éclatement a été réalisé afin de déterminer si la tosylation de la pâte faisait varier l'indice d'éclatement de la feuille. Une moyenne des 10 valeurs de la résistance à l'éclatement obtenues pour chaque série a été faite afin de pouvoir calculer leur indice d'éclatement (le grammage de chaque feuille étant de  $60 \text{ g/m}^2$ ). Les résultats sont présentés sur Figure 5-12.



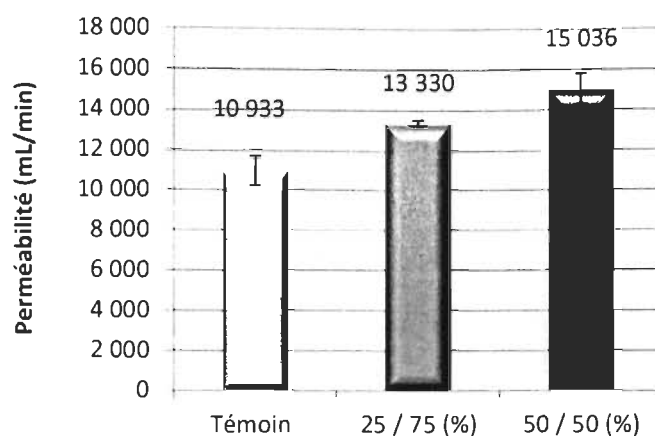
**Figure 5-12 Variation de l'indice d'éclatement selon le pourcentage de pâte tosylée**

Comme attendu, les résultats obtenus pour ce test évoluent de la même manière que pour le test de cohésion interne et de rupture : l'indice d'éclatement diminue fortement lorsque le pourcentage de pâte tosylée augmente.

La modification chimique de la pâte par tosylation a entraîné une diminution des propriétés de résistance du papier. L'absence de remplacement des liaisons hydrogènes par d'autres liaisons lors de la tosylation a entraîné une diminution de la cohésion interne et donc par voie de conséquence la baisse de la résistance à la rupture et à l'éclatement du papier.

Comme les feuilles de papier tosylée avaient un aspect poreux, les tests de rugosité et de perméabilité à l'air ont été réalisés.

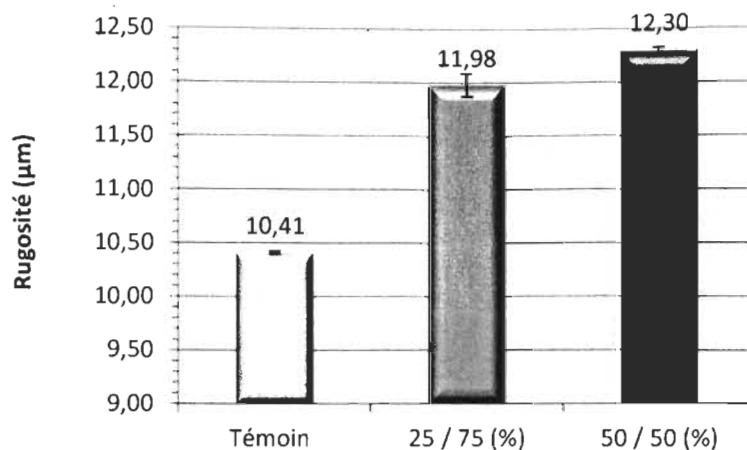
Une moyenne des 5 valeurs de la perméabilité à l'air obtenues pour chaque série a été faite. Les résultats sont présentés sur la Figure 5-13. Le graphique met bien en évidence que la tosylation de la pâte augmente fortement la perméabilité à l'air de la feuille. De plus cette augmentation est proportionnelle au pourcentage de pâte tosylée présent au sein de la feuille.



**Figure 5-13 Variation de la perméabilité à l'air selon le pourcentage de pâte tosylée**

Comme la tosylation entraîne une diminution du nombre de liaisons hydrogènes responsables de la structure de la fibre et que celles-ci ne sont pas remplacées, la structure de la fibre est moins rigide et l'espace inter-fibres plus important. L'augmentation du volume des vides au sein de la feuille est responsable de l'augmentation de la porosité observée.

Comme pour le test de perméabilité à l'air, une moyenne des 5 valeurs de la rugosité obtenues pour chaque série a été faite. Les résultats sont présentés sur la Figure 5-14. Le graphique met bien en évidence, que la tosylation de la pâte augmente fortement la rugosité de la feuille et que cette augmentation est proportionnelle au pourcentage de pâte tosylée présent au sein de la feuille.



**Figure 5-14 Variation de la rugosité selon le pourcentage de pâte tosylée**

La tosylation de la pâte augmente le volume des vides présents au sein de la feuille aussi bien en profondeur qu'en surface. Comme la mesure de la rugosité correspond à la profondeur moyenne des creux présents en surface, il est logique que la rugosité évolue de la même manière que la porosité.

### 5.2.3 Applications

Comme le papier tosylé présente une grande porosité celui-ci peut être utilisé comme membrane d'absorption ou d'échange de composés, surtout que ces matériaux n'ont pas d'exigences particulières au niveau de la résistance.

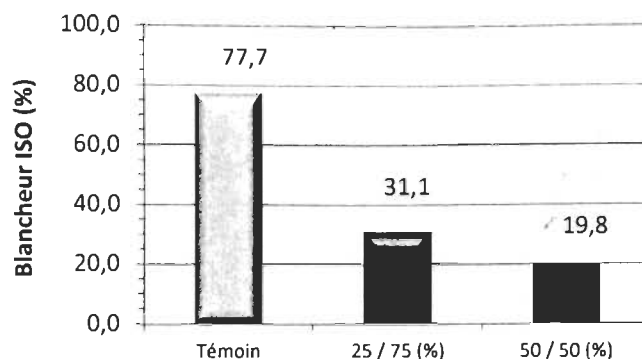
## 5.3 Feuilles contenant des fibres azidées

Trois lots de sept (7) feuilles ont été réalisés : les témoins, les feuilles avec 25% de pâte azidée et les feuilles avec 50% de pâte azidée. La pâte kraft utilisée a été azidée dans du DMF, à partir d'une pâte tosylée avec 6 équivalents de chlorure de tosyloxy en présence de triéthylamine.

### 5.3.1 Propriétés optiques

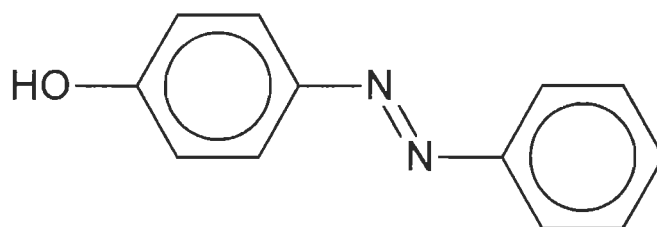
Les lectures de la blancheur ISO ont été faites après la nuit de séchage. Selon les résultats, présentés sur la Figure 5-15, une forte diminution de la blancheur ISO est observée plus la proportion de pâte azidée au sein de la feuille augmente.





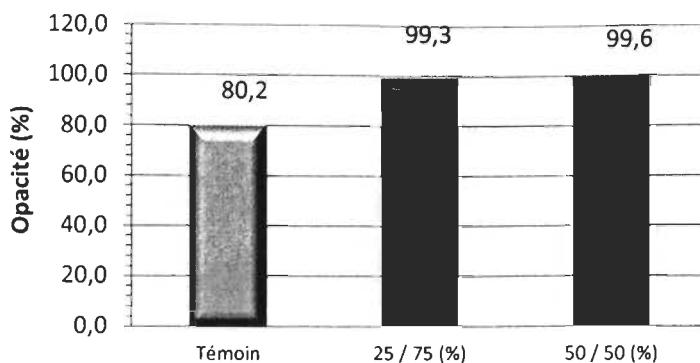
**Figure 5-15 Variation de la blancheur selon le pourcentage de pâte azidée**

En effet, la pâte obtenue après azidation est de couleur marron. Comme le groupement azide n'est pas un chromophore et que d'après les photos prises au microscope optique la coloration ne vient pas d'interaction avec la lignine (Figure 4-17), cette couleur peut être expliquée par une réaction secondaire qui a lieu au cours de l'azidation. Les groupements azides peuvent réagir avec le cycle aromatique du groupement tosyloxy et conduire à la formation d'une molécule fortement conjuguée proche d'un colorant de type azo qui serait responsable de la couleur marron [35]. Par exemple, le colorant présenté à la Figure 5-16 est de couleur jaune foncée.



**Figure 5-16 Exemple de molécule de type azo (couleur jaune foncée)**

A partir des résultats présentés sur la Figure 5-17, une légère augmentation, pas vraiment significative, de l'opacité est observée plus la proportion de pâte azidée au sein de la feuille augmente.



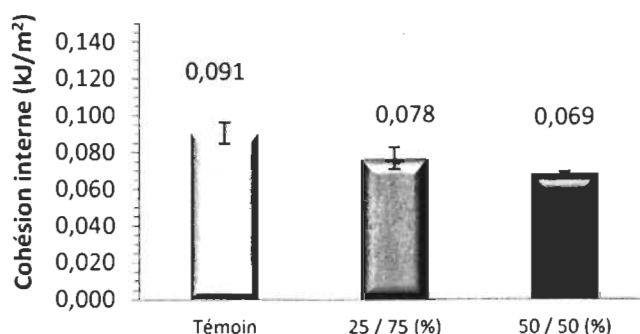
**Figure 5-17 Variation de l'opacité selon le pourcentage de pâte azidée**

Comme nous avons pu l'observer au microscope, la réaction d'azidation entraîne une dégradation des fibres (Figure 4-17 et Figure 4-18). Celles-ci deviennent plus petites. Lors de la formation de la feuille, les fibres azidées vont combler l'espace libre présent entre les fibres de la pâte kraft non modifiée. Donc plus le pourcentage de fibre azidée au sein de la feuille sera important moins celle-ci laissera passer la lumière, d'où l'augmentation de l'opacité observée.

### 5.3.2 Propriétés physiques

L'analyse des propriétés physiques des feuilles par le Scott-bond a été réalisée afin de déterminer si l'azidation de la pâte avait un effet sur la force de cohésion interne de la feuille. Une moyenne des valeurs de la force de délamination obtenues pour chaque série a été faite afin de pouvoir calculer la force de cohésion interne.

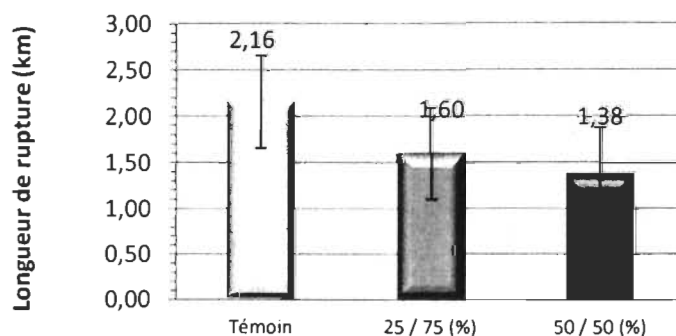
D'après la Figure 5-18, nous pouvons remarquer que l'ajout de pâte azidée à la feuille entraîne une diminution de la force de cohésion interne et que celle-ci est proportionnelle à la quantité de pâte azidée présente au sein de la feuille.



**Figure 5-18** Variation de la cohésion interne selon le pourcentage de pâte azidée

Une diminution de la cohésion interne est observée lorsque le pourcentage de pâte azidée dans la feuille augmente. La dégradation de la fibre lors de l'azidation (confirmée au microscope optique) explique la diminution de la résistance observée. De plus comme l'azidation n'est pas totale, beaucoup de groupements tosyles sont encore présents sur la fibre. Or nous avons vu que la tosylation de la pâte entraînait une forte diminution de la résistance du papier. La diminution de la cohésion interne du papier azidée est donc également expliquée par la présence des groupements tosyles restants sur la fibre.

Le test de rupture a été réalisé afin de déterminer si l'azidation de la pâte avait un effet sur la résistance à la traction de la feuille. Une moyenne des valeurs de la résistance à la traction obtenues pour chaque série a été faite afin de pouvoir calculer la longueur de rupture. Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure 5-19.

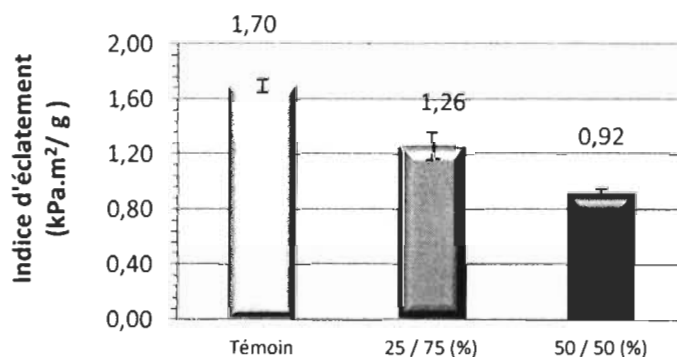


**Figure 5-19** Variation de la longueur de rupture selon le pourcentage de pâte azidée

Une diminution de la longueur de rupture est observée plus le pourcentage de pâte azidée augmente. Par contre, cette diminution se situe à l'intérieur de l'erreur expérimentale. Celle-ci évolue comme la cohésion interne et est expliquée par les mêmes facteurs : la présence des groupements tosyles sur la fibre et la dégradation de la fibre lors de la réaction d'azidation.

Le test de résistance à l'éclatement a été réalisé afin de déterminer si l'azidation de la pâte faisait varier l'indice d'éclatement de la feuille.

Une moyenne des 10 valeurs de la résistance à l'éclatement obtenues pour chaque série a été faite afin de pouvoir calculer leur indice d'éclatement (le grammage de chaque feuille étant de  $60 \text{ g/m}^2$ ). Les résultats sont présentés sur la Figure 5-20.

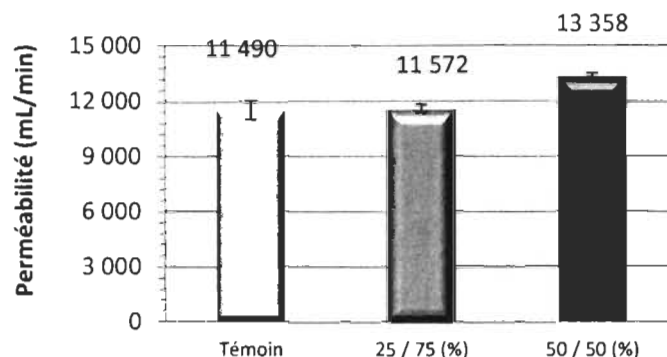


**Figure 5-20** Variation de l'indice d'éclatement selon le pourcentage de pâte azidée

Comme attendu, les résultats obtenus pour ce test évoluent de la même manière que pour le test de cohésion interne et de rupture : l'indice d'éclatement diminue fortement lorsque le pourcentage de pâte azidée augmente.

La modification chimique de la pâte par azidation a entraîné une diminution des propriétés de résistance du papier. Cette diminution est due à la dégradation de la fibre lors de la réaction et à la présence des nombreux groupements tosyles restants sur la pâte qui eux aussi diminuent les propriétés de résistance du papier. Tous ces facteurs ont entraîné une diminution de la cohésion interne et donc par voie de conséquence la baisse de la résistance à la rupture et à l'éclatement du papier.

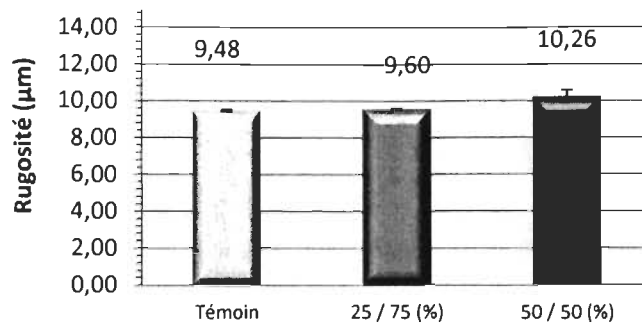
Une moyenne des 5 valeurs de la perméabilité à l'air obtenues pour chaque série a été faite. Les résultats sont présentés sur la Figure 5-21. Le graphique met bien en évidence que l'azidation de la pâte augmente la perméabilité à l'air de la feuille, mais seulement à un taux d'addition de 50%. De plus cette augmentation est proportionnelle au pourcentage de pâte azidée présent au sein de la feuille.



**Figure 5-21 Variation de la perméabilité à l'air selon le pourcentage de pâte tosylée**

Comme la tosylation qui entraîne une augmentation de la porosité, l'azidation diminue le nombre de liaisons hydrogènes responsables de la structure de la fibre et comme celles-ci ne sont pas remplacées, la structure de la fibre est moins rigide et l'espace inter-fibres plus important. L'augmentation du volume des vides au sein de la feuille est responsable de l'augmentation de la porosité observée. De plus, le reste des groupements tosyles de départ leur fort encombrement stérique, est à l'origine de l'augmentation du volume des vides et par conséquent de la porosité.

Comme pour le test de perméabilité à l'air, une moyenne des 5 valeurs de la rugosité obtenues pour chaque série a été faite. Les résultats sont présentés sur la Figure 5-22. Le graphique met bien en évidence, que l'azidation de la pâte augmente la rugosité de la feuille et que cette augmentation est proportionnelle au pourcentage de pâte azidée présent au sein de la feuille.



**Figure 5-22 Variation de la rugosité selon le pourcentage de pâte azidée**

L'azidation de la pâte augmente le volume des vides présents au sein de la feuille aussi bien en profondeur qu'en surface. Comme la mesure de la rugosité correspond à la profondeur moyenne des creux présents en surface, il est logique que la rugosité évolue de la même manière que la porosité.

### 5.3.3 Applications

Comme le papier azidé ne présente pas de propriétés spécifiques aucunes applications particulières ne lui ont été trouvées.

## Conclusions et perspectives

Au cours de ce projet l'application de la réaction de cycloaddition de Huisgen entre un azide et un alcyne vrai, catalysée par du cuivre (CuAAC) a été étudiée, afin de réticuler les fibres de cellulose et ainsi augmenter la résistance du papier.

Une optimisation de cette réaction en milieu aqueux a été réalisée sur la cellulose microcristalline afin de vérifier sa faisabilité, puis transférée à la pâte kraft.

Nous avons pu mettre en évidence que cette réaction ainsi que les réactions intermédiaires (propargylation, tosylation et azidation) réalisées sur la cellulose et la pâte pouvaient se faire aussi bien en milieu organique qu'en milieu aqueux, avec toutefois quelques mises au point à faire pour la réaction d'azidation.

La variation de certains paramètres comme le temps de réaction ou la quantité de réactifs influencent fortement le degré de substitution des groupements fonctionnels.

De plus, nous avons pu mettre en évidence que le greffage des groupements fonctionnels était plus difficile sur la pâte kraft que sur la cellulose ceci étant due à l'accessibilité des groupements hydroxyles qui est plus faible avec la pâte kraft.

L'effet de la pâte kraft modifiée par les réactions intermédiaires, sur le papier a également été étudié. D'une manière générale, le papier obtenu après modification, présente des propriétés optiques qui semblent au papier composé uniquement de pâte kraft non modifiée. Une augmentation de la porosité et de la rugosité est également observée ainsi qu'une diminution de la résistance, sauf pour le papier propargylé.

Une coloration brune de la pâte azidée a pu être observée, celle-ci étant certainement due à la formation d'une molécule fortement conjuguée. Une identification de cette molécule par analyses résonance magnétique nucléaire  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$  serait intéressante à faire.

De plus, une augmentation de la résistance du papier propargylé a pu être mise en évidence mais comme aucune explication chimique n'a été donnée, cette augmentation

pourrait être due à un phénomène physique, tel que la compaction accrue des fibres, que des analyses de modélisation moléculaires pourraient expliquer.

Malgré un temps de réaction assez long une adaptation au milieu industriel de ces réactions est quand même envisagée. En effet, la majorité des réactions sont réalisées à température ambiante donc un faible coût énergétique est demandé. De plus, des essais actuellement réalisés au LCSN à Limoges sur les micro-ondes pourraient réduire considérablement les temps de réaction.

Finalement, de nombreux essais restent encore à faire. En effet, par manque de temps la réticulation sur la pâte kraft ainsi que les tests sur le papier avec la pâte réticulée n'ont pas pu être réalisés.



## Bibliographie

1. Elchinger, P.H. Faugeras, P.A., Boens, B., Brouillette, F., Montplaisir, D., Zerrouki, R. et Lucas, R., Polysaccharides: The “Click” Chemistry Impact, *Polymers* 3:1607-1651 (2011).
2. Bélanger, G. « Le papier, Procédés et matériels », Linguattech, Montréal, 189 p. (1982).
3. « Papyrus I, Le papier et son histoire, la forêt et ses arbres, le bois et sa fibre », Consolidated-Bathurst inc., p. 5-25 ; 69-81.
4. Stinga C., (2008), « Utilisation de la chimie chromatogénique pour la conception et la réalisation de matériaux cellulotiques barrières à l’eau aux graisses et aux gaz », Thèse Grenoble 1, p. 23-34.
5. Berlioz S., (2007), « Etude de l’estérification de la cellulose par une synthèse sans solvant », Thèse Grenoble 1, p. 6-18.
6. Joly N., (2003), « Synthèse et caractérisation de nouveaux films plastiques obtenus par acylation et réticulation de la cellulose », Thèse Limoges, p. 27, 40-50.
7. Lapointe, R. E., « Précis de chimie de la cellulose », CEGEP de Trois-Rivières, p 29-35.
8. Varma, A. J., Kulkarni, M. P., Oxidation of cellulose under controlled conditions, *Polym. Degrad. Stab.*, 77(1):25-27 (2002).
9. Tahiri, C., Vignon, M. R., TEMPO-oxidation of cellulose: Synthesis and characterisation of polyglucuronans, *Cellulose*, 7:177-188 (2000).
10. Isogai, A., Wood and cellulosic chemistry, 2nd Ed, revised and expanded, Ed. DNS Hon ; Shiraishi, N., Chap 14: Chemical modification of cellulose, p.599-625 (2000).
11. Granja, P.L., Pouységu, L., Petraud, M., De Jéso, B., Baquey, C., Barbosa, M.A., J., Cellulose Phosphates as Biomaterials. I. Synthesis and Characterization of Highly Phosphorylated Cellulose Gels, *Appl. Polym. Sci.*, 82(13):3341-3353 (2001).

12. Heinze, T., Liebert, T., Klüfers, P., Meister, F., Carboxymethylation of cellulose in unconventional media, *Cellulose*, 6:153-165 (1999).
13. Talába, P., Sroková, I., Ebringerová, A., Hodul, P., Marcinčin, A., Cellulose-Based Biodegradable Polymeric Surfactants, *J. Carbohydr. Chem.*, 16(4-5):573-582 (1997).
14. Tiller, J., Klemm, D., Berlin, P., Designed aliphatic aminocellulose derivatives as transparent and functionalized coatings for enzyme immobilization, *Des. Monomers Polym.*, 4(4):315-328 (2001).
15. Kolb, H.C., Finn, M.G., Sharpless, K.B., Click Chemistry: Diverse Chemical Function from a Few Good Reaction, *Angew. Chem. Int. Ed.* 40:2004-2021 (2004).
16. Broggi, J., Berteina-Raboin, S., Agrofoglio, L.A., Développement et applications de la « click chemistry »,   
*<http://www.univ-orleans.fr/icoa/communications/com2006/broggi.pdf>*
17. Robin, A., Brown, F., Bahamontes-Rosa, N., Wu, B., Beitz, E., Kun, J.F.J., Flitsch, S.L., Microwave-Assisted Ring Opening of Epoxides: A General Route to the Synthesis of 1-Aminopropan-2-ols with Anti Malaria Parasite Activities, *J. Med. Chem.*, 50:4243-4249 (2007).
18. Stevens, A. C., Pagenkopf, B.L., Diels-Alder Chemistry of Siloles and Their Transformation into Cyclohex-2-ene-1,4-cis-diols, *Org. Lett.*, 12:3658-3661 (2010).
19. Huisgen, R., Jnorr, R., Mobius, L., Szeimies, G., 1.3-Dipolare Cycloadditionen, XXIII. Einige Beobachtungen zur Addition organischer Azide an CC-Dreifachbindungen, *Chem. Ber.*, 98:4014-4021 (1965).
20. Meldal, M., Tornøe, C.W., Cu-Catalyzed Azide-Alkyne Cycloaddition, *Chem. Rev.* 108:2952-3015 (2008).

21. Rostovtsev, V.V., Green, L.G., Fokin, V.V., Sharpless, K.B., A Stepwise Huisgen Cycloaddition Process: Copper(I)-Catalyzed Regioselective “Ligation” of Azides and Terminal Alkynes, *Angew. Chem Int. Ed.*, 41 (14) :2596-2599 (2002).
22. Binauld, S., Nouvelles stratégies pour l’élaboration de polytriazoles linéaires et cycliques par Click Chemistry, Thèse de doctorat, Institut national des sciences appliquées de Lyon, France pp.16-25 (2009).
23. Lebreton, J., Cu-Catalyzed Azide-Alkyne Cycloaddition : The Click Reaction, *AtlanChimPharma, Scientific Letter n°5* (2010).
24. Rodionov, V.O., Fokin, V.V., Finn, M.G., Mechanism of the Ligand-Free Cu(I)-Catalyzed Azide-Alkyne Cycloaddition Reaction, *Angewandte Chemie International Edition*, 44 :2210-2215 (2005).
25. Zhang, L., Chen, X., Xue, P., Sun, H.H.Y., Williams, I.D., Sharpless, K.B., Folkin, V.V., Jia, G., Ruthenium-Catalyzed Cycloaddition of Alkynes and Organic Azides, *J. Am. Chem. Soc.*, 127:15998-15999 (2005).
26. Fenn, D., Pohl, M., Heinze, T., Novel 3-O-propargyl cellulose as a precursor for regioselective functionalization of cellulose, *Reactive and Functional Polymers*, 69:347-352 (2009).
27. Tankam, P.F., Mischnick, P., Hopf H., Jones P.G., Modification of methyl O-propargyl-D-glucosides: model studies for the synthesis of alkynyl based functional polysaccharide, *Carbohydrate Research*, 342:2031-2048 (2007).
28. Tankam, P.F., Müller, R., Mischnicka, P., Hopf, H., Alkynyl polysaccharides: synthesis of propargyl potato starch followed by subsequent derivatizations, *Carbohydrate Research*, 342:2049-2060 (2007).

29. Kamide, K., Okajima, K. and Kowsaka, K., Dissolution of natural cellulose into aqueous alkali solutions: role of super-molecular structure of cellulose, *Polym. J.*, 24 :71-86 (1992).
30. Isogai, A., Atalla, R.H., Dissolution of cellulose in aqueous NaOH solutions, *Cellulose*, 5:309-319 (1998).
31. Kawagoe, N., Kasori, Y., Hasegawa, T., Highly C6-selective and quantitative modification of cellulose: nucleoside-appended celluloses to solubilize single walled carbon nanotubes, *Cellulose*, 18:83-93 (2011).
32. Shey, J., Holtman, K.M., Wong, R.Y., Gregorski, K.S., Klamczynski, A.P., Orts, W.J., Glenn, G.M., Imam, S.H., The azidation of starch, *Carbohydrate Polymers*, 65:529-534 (2006).
33. Heinze, T., Rahn, K., Jaspers, M., Berghmans, H., p-Toluenesulfonyl esters in cellulose modifications: acylation of remaining hydroxyl groups, *Macromol. Chem. Phys.*, 197:4207-4224 (1996).
34. Liebert, T., Hansch, C., Heinze, T., Click Chemistry with Polysaccharides, *Macromol. Rapid Commun.*, 27:208-213 (2006).
35. Vollhardt, P.K., Neil, C., Schore, E., *Organic chemistry*, 2nd Ed., Freeman, p. 896. (1993).
36. Filpponen, I., Argyropoulos, D.S., Regular Linking of Cellulose Nanocrystals via Click Chemistry: Synthesis and Formation of Cellulose Nanoplatelet Gels, *Biomacromolecules*, 11:1060-1066 (2010).
37. Zorlu, Y., Dumoulin F., Bouchu, D., Ahsen, V., Lafont, D., Monoglycoconjugated water-soluble phthalocyanines. Design and synthesis of potential selectively targeting PDT photosensitisers, *Tetrahedron Letters*, 51:6615-6618 (2010).

38. Liebert, T., Hänsch, C., Heinze, T., Click Chemistry with Polysaccharides, *Macromol. Rapid Commun.*, 27:208-213 (2006).